
UNIVE
NT
900

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.



Inhaltsanzeige des LXV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchung der Ochsengalle; von Adolph Strecker 1

Ueber die Constitution des Taurins und einen damit isomeren Körper; von J. Redtenbacher 37

Ueber das Carbothialdin; von J. Redtenbacher und J. Liebig . 43

Ueber die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme; von Friedrich Field 45

Ueber das Cumidin, eine neue organische Basis; von Eduard Chambers Nicholson 58

Bemerkungen zu einigen Einwürfen gegen mehrere Ansichten über die chemisch-geologischen Erscheinungen in Island; v. R. Bunsen 70

Ueber die Zusammensetzung der Asche von festen Thierexcrementen von John R. Rogers 85

Analyse der Brunnensoole, der Soolmutterlauge und des Pfannensteins von der Saline zu Werl in Westphalen; von Ferd. Deneke . 100

Seite

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin; von S. G. Rosengarten 111

Ueber salpetersaure Magnesia und die „Alkoholate" genannten Verbindungen; von Paul Einbrodt 115

Anwendung des Chloroform's bei chirurgischen Operationen; von J. H. Simpson, Med. Dr., Prof. zu Edinburg 121

Beobachtungen über einige Erscheinungen in der Vegetation; von Persoz 126

Vorläufige Notiz über die Spaltung der Cholsäure in Glycocoll und stickstofffreie Säuren; von Adolph Strecker 130

Zweites Heft.

Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze; von Dr. Ad. Schwarzenberg 133

Ueber pyrophosphorsaure Doppelsalze; von J. Persoz 163

Ueber die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds unter dem Einflufs der Wärme; von Demselben 178

Ueber die neutralen Salze der Harnsäure; von Dr. James Allan und Dr. August Bensch 181

Ueber den Schwefelgehalt der Gallen einiger Thiere; von Dr. A. Bensch 194

Ueber Anwendung und Darstellung des reinen Mannits; von Ruspini in Bergamo 203

Analyse des sauren chromsauren Ammoniaks und einiger chromsauren Doppelverbindungen; von Stephen Darby 204

Untersuchungen über die Verbindungen einiger organischen Basen mit Schwefelcyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure; von Carl Dollfus 212

Verhalten von Jod zu Anis- und Fenchelöl 230

Seite

Ueber einige Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure; v. Eduard Schunck 234

Ueber eine Scheidung des Nickels und Kobalts; von Justus Liebig 244

Notiz über die Platincyanverbindungen; von Bernard Quadrat . 249

Ueber Methyl- und Aethyl-Unterschwefelsäure, erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Schwefelcyanverbindungen von Methyl und Aethyl etc.; von Dr. Sheridan Muspratt . 251

Ueber Liebig's neue Reaction auf Blausäure 263

Analyse des Album graecum; von Hermann Vohl 266

Drittes Heft.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium; von E. Frankland und H. Kolbe 271

Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$ und der unter dem Namen „Nitrile" bekannten Verbindungen; von Denselben 288

Ueber phosphorsaure Salze; von Th. Fleitmann und W. Henneberg 304

Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden; von F. Wöhler und F. Frerichs 335

Notiz über die Zusammensetzung des Chinons 349

Ueber den Einfluſs der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen; von Justus Liebig 350

Ein Mittel zur Entsäuerung alter abgelagerter Rheinweine; von Demselben 352

Ueber die Verschiedenheit der durch Gährung aus dem Zucker erzeugten und in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Milchsäure; von H. Engelhardt 359

Seite

Ueber milchsaures Wismuthoxyd; von Demselben 367
Analyse eines Chabasits von Annerod bei Giefsen; von Demselben 370
Ueber quantitative Bestimmung des Harnstoffs; von R. Bunsen . . 375
Notiz über pyrophosphorsaure Doppelsalze; von Fleitmann und Henneberg 387

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXV. Bandes erstes Heft.

Untersuchung der Ochsengalle;

von *Adolph Strecker*.

Erste Abhandlung.

Die Galle hat als ein wichtiges Sekret des thierischen Körpers und durch ihre höchst merkwürdigen Eigenschaften schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, und es haben sich viele der ausgezeichnetsten Männer mit der Untersuchung derselben beschäftigt, ohne dafs jedoch irgend eine der aufgestellten Ansichten über die Constitution derselben sich der allgemeinen Annahme erfreuen konnte. Es war namentlich die Ochsengalle, der sich die Untersuchung zuwandte, weil sie am leichtesten in grofser Menge zu erhalten war; die Galle der übrigen Thiere wurde nur von wenigen Chemikern, in Bezug auf das relative Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile, mit der Ochsengalle verglichen.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts (1805 und 6) unterschied Thenard in der Ochsengalle zwei Bestandtheile, deren einer, *das Gallenharz*, durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde, während der andere, *Picromel*, gelöst blieb. Letzteres beschreibt Thenard als unkrystallisirbar, in Wasser und Weingeist leicht

löslich und er nahm an, dafs es die Auflösung des für sich in Wasser unlöslichen Gallenharzes bedinge und dafs das Alkali hierzu nichts beitrage.

Kurze Zeit nach Thenard (1807) untersuchte Berzelius die Ochsengalle. Der durch Schwefelsäure in der Galle erzeugte Niederschlag wurde durch Digestion mit kohlensaurem Baryt wieder löslich in Wasser, wobei schwefelsaurer Baryt zurückblieb, und Berzelius schlofs hieraus, dafs der Hauptbestandtheil der Galle, für sich in Wasser löslich sey, aber mit Mineralsäuren unlösliche Verbindungen bilde und defshalb durch dieselben gefällt werde, nach der Neutralisation der Säuren aber sich wieder löse. Er gelangte mithin zu demselben Schlufs, dafs nämlich das Alkali der Galle nicht im mindesten die Löslichkeit des *Gallenstoffs* bedinge, nahm aber nur einen einzigen Stoff in der Galle an.

Im Jahre 1826 veröffentlichte L. Gmelin eine gröfsere Arbeit über die Ochsengalle, aus der er mehrere neue Körper darstellte und mit grofser Genauigkeit beschrieb. Er unterschied 22 Stoffe in derselben von denen folgende, als den Character der Galle bestimmend, die wichtigsten sind: *Gallenharz*, *Picromel* oder *Gallensüfs*, *Taurin*, *cholsaures Natron*, *Fette* und *Cholsterin*.

Das Gallensüfs stimmte im Wesentlichen mit dem Picromel Thenard's überein, doch erhielt es Gmelin in krystallinischen Krümchen (die, wie Berzelius annimmt, von beigemischtem, essigsaurem Natron herrührten) und wurde durch Bleiessig nur schwach gefällt; Cholsäure und Taurin sind stickstoffhaltige Substanzen, die krystallisirt erhalten werden. Zur Darstellung dieser Körper wandte er die Fällung mit essigsaurem Bleioxyd an, zuerst mit neutralem und hierauf mit basischem. Den durch das erste Reagens erhaltenen Niederschlag vertheilte er in einer Mischung von Wasser und Essig und leitete Schwefelwasserstoff ein, filtrirte die Flüssigkeit von dem Schwefelblei ab und zog letzteres mit Alkohol aus. Die wässerige Flüssigkeit lieferte beim Ab-

dampfen ein Harz, die weingeistige Flüssigkeit schied nach dem Vermischen mit Wasser und Abdampfen ebenfalls Harz aus, beim Erkalten bildeten sich aber viele feine, nadelförmige Krystalle von Cholsäure.

Der zweite, durch Bleiessig bewirkte Niederschlag wurde ganz wie der erste behandelt. Der hierbei erhaltene weingeistige Auszug des Schwefelbleis hinterliefs beim Abdampfen ein gelblich braunes, körniges Extract, das bei der Behandlung mit Wasser Harz zurückliefs, während die Lösung zur Trockene gebracht und hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, Taurinkrystalle zurückliefs, wobei sich Picromel und etwas Harz löste. Weit mehr Taurin liefs sich aber aus der vom Schwefelblei abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit darstellen, die aufserdem Gallenharz und Picromel enthielt.

Das Gallensüfs wurde besonders aus der von Bleiessigniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit dargestellt, worin das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde, liefs sich aber nur schwierig von dem darin enthaltenen essigsauren Natron trennen.

Zwölf Jahre später (1838) erschien eine Untersuchung der Ochsengalle von Demarçay, worin derselbe als Hauptbestandtheil der Galle das Natronsalz einer Säure nachwies, welche er *Choleïnsäure* nannte. Diese Säure ist nach dem Trocknen gelb, schwammig, sehr hygroscopisch; sie löst sich leicht in Alkohol und ist nicht unlöslich in Wasser. Einmal aus der Galle geschieden und wieder an Basen gebunden, wird sie auch von schwachen Säuren, selbst von Essigsäure, abgeschieden, was aus der frischen Galle nicht geschieht. Durch Behandlung mit starken Säuren in der Wärme wird sie in *Choloïdinsäure* (Gallenharz) und Taurin zersetzt. Aetzende Alkalien verwandeln sie beim Kochen in Ammoniak und *Cholsäure*, mit welchem Namen er eine stickstofffreie Säure bezeichnete, die von der Cholsäure Gmelin's in manchen Eigenschaften abweicht. Er analysirte die Choleïnsäure, sowie das aus derselben dargestellte

Natronsalz, und fand es gleich zusammengesetzt mit dem unmittelbar aus der Galle, durch Auflösen derselben in Alkohol und Fällen mit Aether erhaltenen Natronsalz. Die Galle wird nach ihm durch Bleisalze nur defshalb nicht vollständig gefällt, weil das choleïnsaure Bleioxyd in Wasser, namentlich wenn es essigsaure Salze enthält, nicht unlöslich ist und das gelöst bleibende (Picromel) ist von dem Gefällten (Choleïnsäure) nicht verschieden.

Berzelius*) machte hierauf 1840 und 1842 eine neue Untersuchung der Galle bekannt.

Auch jetzt fand derselbe als wesentlichen Bestandtheil der Galle *einen* Stoff, den er mit *Bilin* bezeichnet, der durch Zersetzung mehrere andere liefert, die in geringer Menge in frischer Galle schon gebildet sind. Das Bilin unterscheidet sich von seinem früheren Gallenstoff dadurch, dafs es indifferent ist und Verbindungen sowohl mit Säuren, als auch mit Basen eingeht, die beide in Wasser löslich sind. Es wird daher nicht durch Säuren aus seiner wässerigen Lösung gefällt, erleidet aber in der Wärme die durch Demarçay zuerst an der Choleïnsäure beobachtete Zersetzung in eine oder vielmehr zwei harzartige Säuren und in Taurin, durch Kochen mit Kali liefert es aber keine Cholsäure. Die bei der Zersetzung durch Säuren auftretenden harzartigen Säuren, *Fellinsäure* und *Cholinsäure* sind stickstofffrei und bilden, mit Bilin gepaart, in Wasser lösliche Säuren, Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, welche wechselnde Mengen von Bilin enthalten. Das Bilin ist demnach derselbe Stoff, den Thenard Picromel und Gmelin Gallensüfs genannt hatte, der die Löslichkeit des Gallenharzes bedingt; letzteres ist aber jetzt in zwei Säuren geschieden, die indessen geringe Verschiedenheit zeigen und sich nicht vollständig von einander trennen lassen. Der Hauptunterschied beider Säuren ist der, dafs die Salze der Cholinsäure mit den Erden und Me-

---

*) Diese Annal. Bd. XXXIII S. 139 und Bd. XLIII S. 1.

talloxyden flockig und halb durchscheinend sind und nicht wie die der Fellinsäure zusammenkleben.

Durch fortgesetzte Behandlung beider harzartigen Säuren mit kochender Salzsäure oder Schwefelsäure liefern sie das Dyslysin, einen in Alkohol sehr schwer löslichen, indifferenten Stoff, der sich durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wieder zurück in Fellinsäure und Cholinsäure verwandeln läfst, wobei in dem ersteren Falle zugleich etwas Cholsäure gebildet wird.

In den Jahren 1843 — 45 erschienen neue Untersuchungen der Ochsengalle, von Kemp *) und von Theyer und Schlosser **), im Laboratorium zu Giefsen angestellt, und namentlich letztere veröffentlichten eine ausgedehnte Arbeit darüber. Sie analysirten den aus einer alkoholischen Lösung des eingetrockneten Gallenrückstandes mittelst Aether gefällten Bestandtheil und fanden ihn bei vielen Bereitungen nahezu gleich zusammengesetzt. Seine wässerige Auflösung liefs sich durch Bleiessig niederschlagen und das durch kohlensaures Natron daraus wieder dargestellte Natronsalz hatte mit dem ursprünglichen Gallenbestandtheil gleiche procentische Zusammensetzung. Sie schlossen daraus, dafs derselbe das Natronsalz der Gallensäure (Choleïnsäure) sey, das sich durch Bleisalze zersetzen lasse und dafs man durch Vertretung des Bleioxyds in diesem Niederschlage wieder gallensaures Natron darstellen könne.

Die einzige Verschiedenheit, welche das aus dem Bleisalze dargestellte gallensaure Natron von dem in der Galle enthaltenen zeigte, war, dafs seine wässerige Lösung durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt wurde, und sie gaben daher an, dafs die Elemente darin weniger innig gebunden seyen. Sie stellten ferner mittelst Oxalsäure die Gallensäure dar, sie war bei

---

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVIII S. 154.

**) Diese Annal. Bd. XLVIII S. 77 und Bd. L S. 235.

Berücksichtigung des durch Wasser vertretenen Natrons mit dem organischen Bestandtheil in der durch Aether gefällten Galle gleich zusammengesetzt.

Sie zeigten ferner, dafs der nach der Fällung mit Bleiessig noch gelöste Gallenbestandtheil (Gallensüfs, Bilin) in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften identisch ist mit dem gallensauren Natron und dafs nur defshalb die Galle nicht vollständig gefällt wird, weil das gallensaure Bleioxyd in Wasser nicht unlöslich ist.

Die Auffindung des Schwefelgehalts des Taurins durch Redtenbacher *) machte indessen das Verständnifs der Umsetzung der Gallensäure unmöglich, indem ihr Schwefelgehalt nicht bestimmt worden war und es war somit eine neue Analyse derselben nöthig. Die interessante Entdeckung Platners, dafs der Niederschlag der alkoholischen Gallenlösung durch Aether krystallisirt erhalten werden kann, wobei er jedoch ein sehr umständliches und wenig Vertrauen erweckendes Verfahren angab **), liefs eine neue Analyse des krystallisirten Körpers wünschenswerth erscheinen, und Verdeil ***) stellte daher nach einem abgeänderten Verfahren »die krystallisirte Galle" dar und unterwarf sie der Analyse. Der procentige Kohlen- und Wasserstoffgehalt wich wenig von dem früher gefundenen ab, doch war er etwas gröfser, dagegen fand sich nun ein bedeutender Schwefelgehalt (3,8 pC.), den man früher übersehen hatte.

Da die Untersuchung der Schweinegalle von Gundelach und mir †) gezeigt hatte, dafs diese Galle als Hauptbestandtheil das Natronsalz einer eigenthümlichen Säure, der Hyocholinsäure enthält, so hoffte ich durch Anwendung ähnlicher Ver-

---

*) Diese Annal. Bd. LVII S 170.

**) Platner, über die Natur und den Nutzen der Galle.

***) Diese Annal. Bd. LIX S. 311.

†) Ebendaselbst Bd. LXII S 205.

fahrungsweisen zu einem entsprechend einfachen Resultate bei der Ochsengalle zu gelangen und beschäftigte mich daher, unmittelbar nach Beendigung dieser Untersuchung (Ostern 1846) mit der Ochsengalle. Ich erhielt hierbei die im Folgenden mitgetheilten Resultate, die zwar eine bedeutende Verschiedenheit der Ochsengalle von der Schweinegalle zeigen, aber zugleich auch eine zwischen beiden bestehende Analogie andeuten.

Während ich mit dieser Untersuchung beschäftigt war, erschien eine weitläufige Arbeit Mulders *), eine Wiederholung der Untersuchung Berzelius', in der aufser einer Menge von Analysen unreiner Substanzen und ihrer Formeln wenig Neues mitgetheilt ist. Ich werde im Verlaufe meiner Abhandlung öfters auf die Brochüre Mulder's zurückkommen, wobei »jeder Unpartheiische" diese Behauptung bestätigt finden wird.

Ich begann mit der Untersuchung der „krystallisirten Galle," die ich auf die Weise darstellte, dafs zuerst im Wasserbade abgedampfte und zuletzt im Oelbade bei 120° getrocknete Ochsengalle in möglichst wenig kaltem *absolutem* Alkohol gelöst und ohne die Lösung zu entfärben mit etwas Aether versetzt wurde. Die hierbei niederfallende syrup- bis pflasterartige Masse ist stark gefärbt und zeigt nach längerem Stehen durch die ganze Masse Gruppen von sternförmigen Nadeln, deren Zwischenräume mit einer amorphen Substanz durchzogen sind. Die klare, rothgefärbte, über dem Niederschlage stehende Lösung wurde in ein trocknes Glasgefäfs gebracht und von Neuem mit Aether versetzt, wobei sie sich trübte und beim längeren Stehenlassen bekleidete sich die ganze Wand des Gefäfses mit sternförmig gruppirten weifsen oder schwach gelblichgefärbten Nadeln, deren Menge durch allmähligen Aetherzusatz beträchtlich vermehrt werden konnte **).

*) Untersuchungen über die Galle von G. J. Mulder, übersetzt von Dr. Völcker.

**) Ganz dasselbe Verfahren ist seitdem von Platner, Journ. für pract. Chem. Bd. XL S. 129 beschrieben worden.

Der ätherhaltige Alkohol wurde abgegossen und die durch starkes Schütteln von den Wänden abgelösten Krystalle mit einer aufgegossenen Mischung von Alkohol und $\frac{1}{10}$ Aether (worin sie nur wenig löslich) auf ein Filter geworfen und damit ausgewaschen. Die stark ausgeprefsten Krystalle wurden 24 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet, worauf sie an der Luft nicht mehr zerfliefsen. Bringt man sie noch ätherhaltig an die Luft, so condensirt die durch den verdampfenden Aether erzeugte Kälte Wasser und die Krystalle lösen sich darin auf.

Der Kochsalzgehalt dieser Krystalle ist nur sehr gering; ihre wässerige Lösung wird von salpetersaurem Silberoxyd bei Zusatz von wenig Salpetersäure nur schwach opalisirend. Bei vier verschiedenen Darstellungen gaben diese Krystalle nach dem Trocknen bei 100° bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd einen vollkommen gleichen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, in 100 Theilen nämlich 60,5 — 60,6 Kohlenstoff und 8,63 — 8,67 Wasserstoff.

Dagegen war der Aschengehalt wechselnd. Nach dem Befeuchten der immer alkalisch reagirenden Asche mit Schwefelsäure und Glühen wurden aus 100 Thln. der Krystalle zwischen 14,0 und 15,1 Thl. schwefelsaure Salze erhalten, wobei stets Kali in zur Noth bestimmbarer Menge vorhanden war. Der Schwefelgehalt, durch Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat bestimmt, wurde zu 2,5 — 2,7 pC. gefunden. Der Stickstoffgehalt betrug 2,8 pC. Eine alkoholische Auflösung der Krystalle gab mit etwas Salzsaure und Platinchlorid versetzt, einen geringen gelben Niederschlag, in dem bei Anwendung gröfserer Mengen (1 Gramm) im luftleeren Raum getrockneter Substanz, neben Kali auch Ammoniak nachzuweisen war. Durch basisch essigsaures Bleioxyd liefs sich eine wässerige Lösung dieser Krystalle beinah vollständig fällen und durch Zersetzen des Bleisalzes mit kohlensaurem Natron, Kali oder Ammoniak konnte ich, nach dem Auflösen der zur Trockne verdampften Masse in

absolutem Alkohol und Fällen durch Aether, die Krystalle wieder erhalten. Sie zeigten denselben Schwefelgehalt (2,6 pC.) und waren nun, wenigstens in Bezug auf die Basis, gleichartig. Aber sowohl diese Krystalle, als auch die unmittelbar aus der Galle erhaltenen zeigten unter dem Mikroscope sich als Gemenge von Krystallen mit einer amorphen Substanz, ich habe mich daher mit ihrer Analyse nicht weiter beschäftigt.

Cholsäure.

Die wässerige Lösung der Krystalle, wie sie durch Aufgiefsen von Wasser auf die noch Aether und Alkohol enthaltenden Krystalle erhalten wird, wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei anfangs kein Niederschlag entstand, und mit dem Säurezusatz aufgehört, sobald sich eine geringe Trübung zeigte. Nach einer oder auch nach mehreren Stunden bildeten sich sternförmig gruppirte Nadeln, zwischen denen sich einzelne ölartige Tropfen zeigten und nach 12 Stunden hatte sich die ganze Flüssigkeit mit denselben durchzogen und bildete eine weifse Masse, die auf ein Filter geworfen und nachdem die Flüssigkeit abgelaufen war, wobei sie sehr an Volum abnahm, mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Die zwischen den Krystallen enthaltenen Oeltropfen lösten sich hierbei auf, doch lief das Waschwasser trüb ab, setzte nach mehreren Tagen einen harzartiger Niederschlag ab, und es blieb auf dem Filter eine schneeweifse, voluminöse Krystallmasse zurück, die zwischen Papier ausgeprefst, sich auf ein vielmal kleineres Volum verringerte.

Es ist zur Darstellung der Krystalle nicht gerade nothwendig „krystallisirte Galle“ anzuwenden; der durch Schwefelsäure aus der nach Theyer und Schlosser's Methode gereinigten Galle erhaltenen Niederschlag verwandelt sich beim Uebergiefsen mit Aether in ein Haufwerk sternförmiger Krystalle. Berze-

lius *) giebt an, dafs sich hierbei keine Krystalle, sondern ein syrupartiger Absatz von Bilifellinsäure mit einem Ueberschufs von Bilin bilde, während Fellinsäure und Cholinsäure in dem Aether sich löse. Ich habe, im Falle die Galle noch keine Zersetzung erlitten hatte, stets die Bildung der Krystalle beobachtet; doch ist es vorzuziehen, den gröfsten Theil der amorphen Substanz aus der alkoholischen Lösung der Galle durch Aether auszufällen und die später anschiefsenden Krystalle anzuwenden.

Die so von anhängender Schwefelsäure befreiten Krystalle wurden mit Wasser gekocht, wobei sie sich zum grofsen Theil auflösten und die kochend filtrirte Lösung schied beim Erkalten eine Menge von feinen Nadeln aus, zu welchen die ganze Flüssigkeit erstarrt.

Diese Krystalle besafsen vollkommen die Eigenschaften von Gmelin's Cholsäure. Es sind weifse feine Nadeln, bei denen man selbst unter dem Mikroscope bei 300facher Vergröfserung kaum einen Durchmesser bemerkt, und die auf dem Filter gesammelt anfangs sehr voluminös, nach und nach sich zusammenziehen und nach dem Trocknen das Papier als ein dünnes seidenglänzendes Blatt bedecken.

1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle. der Säure.

1000 Thle. kochendes Wasser lösen 8,3 Thle. der Säure.

Die kalte wässerige Lösung schmeckt süfs und etwas bitter, röthet Lackmus und zeigt keine Reaction mit Säuren, Bleizucker, Sublimat und salpetersaurem Silberoxyd; basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt einen geringen Niederschlag.

Die Säure löst sich äufserst leicht in Alkohol, der beim Erwärmen im Wasserbade allmählig entweicht und so eine zuerst syrupdicke, zuletzt noch consistentere harzartige Masse zurückläfst. Schon Platner hat die Beobachtung gemacht, dafs sie

---

*) Jahresbericht 24 S. 676.

hierbei eine Zersetzung erleidet und nicht mehr vollständig in den krystallinischen Zustand zurückgeführt werden kann. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung auf einem Uhrglase, bleiben wellenförmige Ringe einer harzartigen Masse zurück, die beim Befeuchten mit wenig Wasser sich in sternförmig gruppirte Nadeln verwandeln. Vermischt man eine alkoholische Lösung der Säure mit Wasser, bis sie eine milchähnliche Flüssigkeit bildet, so läfst sie sich filtriren, ohne dafs auf dem Filter etwas zurückbleibt und nach längstens 12 Stunden haben sich nadelförmige Krystalle ausgeschieden, während die Flüssigkeit, im Falle die Säure rein war, vollkommen klar geworden ist.

In Aether ist die Säure sehr wenig löslich, doch bedarf man viel Aether, um sie aus selbst concentrirten alkoholischen Lösungen theilweise zu fällen. In Aether, der nur wenig Alkohol enthält, löst sie sich in gröfserer Menge und bleibt bei sehr langsamem, freiwilligem Verdunsten in Krystallen zurück.

In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sie sich in reichlicher Menge, ebenso in Salzsäure und Essigsäure, welche letztere Flüssigkeit sie beim Verdunsten in gelinder Wärme krystallinisch zurückläfst. Die Lösungen der Cholsäure in concentrirten Mineralsäuren werden beim Erwärmen nach kurzer Zeit unter Ausscheidung öliger Tropfen getrübt. In wässerigem Ammoniak oder in verdünnter Kali- und Natronlauge löst sich die Säure in grofser Menge auf; ebenso in Barytwasser. Auf Zusatz von Säuren, auch von Essigsäure, fällt ein harzartiger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in wavelitartige Krystalle verwandelt. Schneller geschieht diese Umwandlung der Säure in Krystalle durch Aether, der auch ihre Salze grofsentheils aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand überführt. Die neutralen Salze der Säure zeigen mit Metallsalzen folgende Reactionen. Die wässerige Lösung derselben gab mit Kalk, Baryt, Strontian und Magnesiasalzen keinen Niederschlag. Mit

Bleizucker entsteht ein flockiger Niederschlag, worauf mit Bleiessig ein neuer, weit geringerer Niederschlag entsteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch ein wenig Oelsäure, Kupfersalze erzeugen bläulichweifse, Eisenchloride gelbliche Flocken, die in Alkohol sich leicht lösen; salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer Lösung die 1 pC. Cholsäure enthält, einen starken gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise, bei verdünnteren Lösungen ganz auflöst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Bei langsamer Abkühlung erscheint er nun in nadelförmigen Krystallen, bei rascher gallertartig, läfst sich aber auch in diesem Falle durch Eintröpfeln von Aether in Krystallen erhalten. Am Lichte färbt er sich, im Dunkeln selbst beim Kochen nur sehr wenig. In Alkohol lösen sich die cholsauren Salze sämmtlich auf.

Paracholsäure.

Ich werde nun zur Beschreibung der Substanz übergehen, die bei der Behandlung des durch Schwefelsäure aus der krystallisirten Galle erhaltenen Niederschlags mit kochendem Wasser zurückblieb.

Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, wobei ein heftiges Stofsen unvermeidlich war, schied das kochend filtrirte Wasser keine Krystalle mehr aus und der auf dem Filter gesammelte Rückstand stellte perlmutterglänzende Blättchen dar, die unter dem Mikroscope als tafelartige Krystallfragmente erschienen. Nur wenige Krystalle waren ganz und zeigten sich als sechsseitige Tafeln, an denen zwei gegenüberstehende Seiten beträchtlich gröfser als die anderen waren. Vollkommen gleiche Krystalle zeigten sich auch bei der mikroscopischen Untersusuchung der aus der wässerigen Lösung krystallisirten Cholsäure zwischen den beinahe haarförmigen Krystallen der Cholsäure, und in der That blieb auch beim Kochen derselben mit Wasser ein Theil als perlmutterglänzende Blättchen auf dem

Filter zurück. Mit Ausnahme der Verschiedenheit der Form und der Unlöslichkeit in Wasser, konnte ich keinen Unterschied von der Cholsäure wahrnehmen. Sie lösten sich leicht in Alkohol auf und wurden daraus durch Wasser in nadelförmigen Krystallen gefällt, die sich nun grofsentheils in kochendem Wasser lösten und beim Erkalten in feinen Nadeln herauskrystallisirten, mit allen Eigenschaften der Cholsäure. Offenbar hatte eine Umwandlung der in Wasser unlöslichen Substanz in Cholsäure Statt gefunden, sowie sich umgekehrt bei der Krystallisation aus Wasser letztere Säure theilweise in die erstere umgesetzt hatte.

Da ferner die Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung beider Substanzen zeigte, so lassen sich beide Säuren nur als Modificationen derselben Substanz ansehen, und ich werde daher die in Wasser unlösliche Substanz mit dem Namen *Paracholsäure* bezeichnen.

In den Salzen beider Säuren scheinen die Modificationen nicht fort zu bestehen, wenigstens habe ich keinen Unterschied an denselben bemerken können. Beim Fällen der Lösung eines paracholsauren Salzes mit Säuren erhält man stets Cholsäure und Parocholsäure, wonach also auch durch Auflösen in Alkalien eine Umwandlung der einen Säure in die andere erfolgt.

Es blieb nach den im Vorhergehenden angeführten Versuchen unentschieden, ob diese Säure in frischer Galle schon enthalten oder ob sie erst ein Zersetzungsproduct, durch die Einwirkung der Schwefelsäure ist. So wahrscheinlich es auch ist, dafs die Cholsäure in der „krystallisirten Galle“ enthalten, so wäre es doch nicht unmöglich, dafs sie erst durch die obgleich nur in Kälte hinzugebrachte Schwefelsäure aus einem Gallenbestandtheil gebildet worden sey, oder dafs endlich die Galle durch das zur Darstellung der »krystallisirten Galle« nöthige Abdampfen schon eine Zersetzung erlitten habe. Ich fällte daher, um letzteren Ein-

flufs zu vermeiden, die frische Galle durch Schwefelsäure, gofs die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, wusch mit verdünnter Schwefelsäure aus und brachte eine Schicht Aether über denselben, wobei nach einiger Zeit sich weifse, sternförmige Krystalle in grofser Menge in dem gefärbten Niederschlag bildeten. Um indessen die Einwirkung der Schwefelsäure ganz zu vermeiden, vermischte ich die Galle aus der Gallenblase unmittelbar mit einer Bleizuckerlösung, filtrirte den gelben flockigen Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser aus. Er löste sich in Alkohol theilweise auf; die gelblich gefärbte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und Wasser hinzugesetzt, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach zwölf Stunden hatte sich das luftdicht verschlossene Gefäfs mit einer Menge von weifsen, sternförmigen Nadeln angefüllt, die sich als ein Gemenge von Cholsäure und Paracholsäure zu erkennen gaben. Diese Darstellung der Säuren ist selbst der aus krystallisirter Galle vorzuziehen, da sie schneller beendigt und die Anwendung von absolutem Alkohol und Aether unnöthig macht. Ich habe nach dem folgenden Verfahren jedesmal beträchtliche Quantitäten der Säuren aus der Ochsengalle erhalten. Der durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus der frischen Galle erhaltene Niederschlag wird mit kochendem Alkohol (von 85 pC.) behandelt, dann heifs filtrirt, so dafs man eine concentrirte Lösung des Bleisalzes erhält, die beim Erkalten einen Theil des Bleisalzes absetzen würde. Den Rücksand auf dem Filter zieht man noch mehrmals mit Alkohol aus, den man bei folgenden Bleiniederschlägen anwendet. Die noch heifse concentrirte Lösung zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelblei ab und wascht es mit viel Wasser aus, das man in den filtrirten Alkohol fliefsen läfst. Das Waschwasser fliefst bald milchig ab und zuletzt trübt sich auch der Alkohol, worauf man die Mischung ruhig stehen läfst.

Nach zwölf Stunden hat sich dieselbe in eine feste, weifse und krystallinische Masse verwandelt, die man auf ein Filter wirft und mit Wasser auswascht. Beim Kochen mit Wasser bleibt nun die Paracholsäure ungelöst zurück, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Cholsäure in weifsen Nadeln. Aus zehn Gallen erhielt ich bei einem Versuch auf diese Art 13,5 Grm. Cholsäure und Paracholsäure.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit nebst dem Waschwasser, setzt beim Stehen an der Luft noch ziemlich beträchtliche Mengen der Säuren ab; auch durch sehr vorsichtiges Abdampfen lassen sich daraus noch Krystalle gewinnen, und es bleibt zuletzt nur ein geringer harzartiger Rückstand.

Berzelius zersetzte diesen Bleiniederschlag, mit Alkohol *vermischt*, durch Schwefelwasserstoff und dampfte die alkoholische Lösung ab, wobei er einen braunen harzartigen Rückstand erhielt, der, wie er angiebt, hauptsächlich aus *Cholinsäure* bestand; es erklärt sich diefs leicht aus dem früher Mitgetheilten, wonach die Cholsäure beim Abdampfen der alkoholischen Lösung in eine harzartige Säure, von der später die Rede ist, verwandelt wird.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Cholsäure fertig gebildet in der frischen Ochsengalle vorkommt und hauptsächlich in dem durch Bleizucker erzeugten Niederschlag enthalten ist. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen mehr oder weniger zusammenbackenden Niederschlag, der auch Cholsäure enthält, die sich nach demselben Verfahren wie aus dem ersten, aber in weit geringerer Menge gewinnen läfst.

Die Cholsäure und Paracholsäure zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction mit Schwefelsäure und Zucker, wie diefs schon Platner bemerkt, in ausgezeichnetem Grade. Der Zucker läfst sich indessen auch durch Essigsäure ersetzen, die man im Laboratorium in der Regel leichter zur Hand hat.

Man vermengt die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tro-

pfen Essigsäure erwärmt dann und setzt die concentrirte Schwefelsäure zu, worauf die prächtig purpurrothe Färbung eintritt.

Zusammensetzung.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben die bei 100° getrockneten Substanzen *):

I. 0,2327 Grm. Cholsäure, zweimal aus Wasser krystallisirt, 0,5744 Grm. Kohlensäure und 0,1959 Grm. Wasser.

II. 0,2082 Grm. Cholsäure, fünfmal aus Wasser krystallisirt, 0,5135 Grm. Kohlensäure und 0,1753 Grm. Wasser.

III. 0,3663 Grm. Cholsäure, aus dem Barytsalz dargestellt, 0,8995 Grm. Kohlensäure und 0,3092 Grm. Wasser.

IV. 0,4090 Grm. Cholsäure, dreimal aus Wasser krystallisirt, 1,003 Grm. Kohlensäure und 0,3395 Grm. Wasser.

V. 0,1413 Grm. Cholsäure, sechsmal aus Wasser krystallisirt, 0,3475 Grm. Kohlensäure und 0,1190 Grm. Wasser.

VI. 0,2425 Grm. Cholsäure, sechsmal aus Wasser krystallisirt, 0,5940 Grm. Kohlensäure und 0,2027 Grm. Wasser.

VII. 0,4488 Grm. Paracholsäure, 1,1055 Grm. Kohlensäure und 0,3730 Grm. Wasser.

VIII. 0,3492 Grm. Paracholsäure, zweimal aus Weingeist gefällt, 0,8630 Grm. Kohlensäure und 0,2916 Grm. Wasser.

IX. 0,3932 Grm. Paracholsäure 0,9705 Grm. Kohlensäure und 0,3315 Grm. Wasser.

Ferner gaben mit Natronkalk verbrannt:

X. 0,3950 Grm. Cholsäure 0,2035 Grm. Platinsalmiak.

XI. 0,6080 Grm. Paracholsäure 0,2640 Grm. Platinsalmiak, der beim Glühen 0,1180 Grm. Platin hinterliefs.

Das Gewicht der bei 100° getrockneten Säure bleibt bei 130° unverändert.

---

*) Alle Verbrennungen in dieser Abhandlung sind mit Substanzen von verschiedener Darstellung angestellt.

Zur Prüfung auf Schwefel wurde etwa $\frac{1}{2}$ Grm. von jeder der Säuren mit Kali und Salpeter geschmolzen; ich erhielt aber in beiden Fällen, nach dem Auflösen des Rückstandes in Salzsäure und Versetzen mit Chlorbarium, keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die Säuren sind somit schwefelfrei.

Die Resultate der Analysen sind im Folgenden zusammengestellt :

	Cholsäure						Paracholsäure		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	67,31	67,26	66,97	66,88	67,07	66,80	67,18	67,40	67,31
H	9,35	9,36	9,38	9,22	9,35	9,28	9,24	9,29	9,32
N	3,23	"	"	"	"	"	2,73	"	"
O	20,11	"	"	"	"	"	20,85	"	"
	100,00						100,00.		

Diese Zahlen führen bei Berücksichtigung des aus dem Natronsalze, sowie aus dem Barytsalze gefundenen Atomgewichts zu der Formel :

$$C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12},$$

welche folgende Zusammensetzung giebt :

	Aeq.		berechnet	Mittel der Analysen
Kohlenstoff	52	312	67,10	67,13
Wasserstoff	43	43	9,25	9,31
Stickstoff	1	14	3,01	2,98
Sauerstoff	12	96	20,64	20,58
		465	100,00	100,00.

Zu einer ähnlichen Formel war Mulder*) früher bei der Analyse des durch Bleizucker aus Ochsengalle gefällten Bleisalzes, das durch Auflösen in Alkohol gereinigt war, gekommen. Er stellte nämlich für den darin enthaltenen organischen Stoff die Formel auf : $C_{52}\ H_{42}\ N\ O_{12}$, während die der Cholsäure in den Salzen : $C_{52}\ H_{42}\ N\ O_{11}$ ist.

*) Holländische Beiträge I. S. 104.

Später*) fand er darin aber einen Schwefelgehalt von 1,67 pC., woraus sich der geringere Kohlenstoffgehalt erklärt und zugleich ergiebt, was wir schon früher erwähnt, dafs dieses Bleisalz gröfstentheils aus cholsaurem Bleioxyd besteht. Mulder aber stellt in Folge dessen eine neue Formel auf, nämlich :

$$C_{102}\ H_{86}\ N_2\ O_{21}\ S_1.$$

Warum aber Mulder in diesem Bleisalze keine Cholsäure fand, obgleich Gmelin schon ein Verfahren angegeben hatte, sie daraus darzustellen, ergiebt sich ganz einfach bei der Betrachtung der Mulder'schen Untersuchungsweise.

Mulder fällt die Galle durch neutrales essigsaures Bleioxyd, dann durch basisches und zuletzt durch Zusatz von Ammoniak. Die abgeschiedenen Bleisalze werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Baryt oder anderen Basen verbunden und nun das Verhalten des Stoffes gegen Reagentien geprüft.

Da nun Mulder**) annimmt: »dafs jeder Unparteiische Alles bestätigt finden mufs, was Berzelius über Galle mitgetheilt hat", so läfst sich die Untersuchung auf die bequemste Art ausführen; man vergleicht die Reactionen mit den von Berzelius angegebenen und findet sogleich, was man vor sich hat. Eine Probe davon findet sich in seiner Untersuchung der Galle S. 42: „Der aus dem Barytsalz durch Essigsäure abge-„schiedene Stoff wurde in Kali, Soda, Ammoniak, Kalkwasser etc. »leicht gelöst.

»Es war also keine Cholansäure darin; Fellansäure kann »es nicht seyn, denn Quecksilberchlorid präcipitirt es vollständig „aus der Barytverbindung; Cholsäure eben so wenig, denn „cholsaures Blei, Quecksilber und Silber sind leicht löslich (Ber-»zelius), keine Cholinsäure, denn das Bleisalz war in Alkohol

---

*) Mulder, Untersuchungen über die Galle S. 71.

**) Ebendaselbst S. 171.

»löslich. Cholinsaures Quecksilber hingegen ist auch im Wasser »löslich (Berzelius). Endlich könnte es keine Fellinsäure „seyn, denn das Barytsalz war in Wasser leicht löslich. Bili- »fellinsäure ist sie keinenfalls.

»Aus dem Vorhergehenden glaube ich schliefsen zu können, „dafs die in Rede stehende Säure mit einer Spur Bilin verbun- »den, in ihren Eigenschaften, sowie in ihrer Zusammensetzung „am meisten der Fellansäure verwandt ist, und es ist demnach »die Frage, ob ihr wohl eine besondere Stelle eingeräumt wer- »den dürfe. Ihr Gehalt an Stickstoff, der beinahe ganz durch »Kali ausgetrieben werden kann, macht es wahrscheinlich, dafs »Gmelin, der eine stickstoffhaltige Säure unter dem Namen »von *Cholsäure* beschrieben hat, eine nicht vollständig metamor- „phisirte Substanz untersucht hat, die theils Spuren Bilin, theils „Ammoniak enthielt. Nach meiner Erfahrung sind alle Säuren, »die aus der Galle erhalten werden können, stickstofffrei, wenn „sie nicht durch Taurin oder Bilin verunreinigt sind oder Am- »moniak enthalten.“

Gestützt auf die Analysen von Bleipflastern und schmierigen Salzen, setzt Hr. Mulder die Existenz der Cholsäure in Zweifel und wirft einem der genauesten Beobachter und sorgfältigsten Chemiker vor, dafs ihm in einer von demselben wohlcharacterisirten Substanz ein Gehalt von Ammoniak und Bilin entgangen sey in einer Säure, welche Hr. Mulder nie in Händen, ja selbst nie gesehen hat.

Wenn aber Mulder am Schlusse seiner Untersuchung, in der *weit über hundert* Analysen angeführt sind, die Erfahrung gemacht haben will, dafs alle aus der Galle zu erhaltenden Säuren, wenn nicht mit Bilin oder Ammoniak verunreinigt, stickstofffrei sind, so möchte jedem aus der vorliegenden Untersuchung klar werden, was von den Forschungen dieses Mannes zu halten ist. Wie derselbe zu diesem Schlusse gelangt, wird jedem auch

ohne Versuche unbegreiflich seyn, der die Mulder'schen Analysen mit einiger Aufmerksamkeit betrachtet.

So fand derselbe in Baryt oder Bleisalzen :

Seite	96	1,59	pC.	Schwefel	und	3,0	pC. Stickstoff
„	152	1,92	„	„	„	3,30	„ „
„	71	1,67	„	„	„	2,85	„ „
„	141	3,73	„	„	„	4,09	„ „

I.	Demnach	auf 2 At.	Schwefel	4,3	At. Stickstoff.
II.	„	„ „ „	„	4,0	„ „
III.	„	„ „ „	„	3,8	„ „
IV.	„	„ „ „	„	2,4	„ „

Aber nichts desto weniger sind nach Mulder in diesen Salzen nur stickstoff- und schwefelfreie Säuren mit Bilin gepaart, oder sind alle untersuchten Salze mit Ammoniak verunreinigt *).

Cholsaures Natron. — Die Cholsäure löst sich in verdünnter Natronlauge oder kohlensaurem Natron leicht auf und auf Zusatz von starker Natronlauge oder von concentrirtem kohlensaurem Natron wird das cholsaure Natron als amorphe, weiche Masse abgeschieden.

Zur Darstellung des reinen cholsauren Natrons habe ich Cholsäure in kohlensaurem Natron aufgelöst und die möglichst neutrale Lösung im Wasserbade zur Trockene verdampft, oder auch eine alkoholische Lösung der Cholsäure mit zerfallenem kohlensaurem Natron geschüttelt und den Alkohol verdampft. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und die

---

*) Alle aus der Galle darstellbaren Säuren verlieren, wenn man sie mit Ammoniak sättigt, dasselbe beim bloſsen Abdampfen beinah vollständig. Mulder nimmt aber selbst in Barytsalzen, wie oben in I, II und IV noch Ammoniak an, in Salzen, die durch Abdampfen der wässerigen Lösung bei Gegenwart von Baryt erhalten wurden.

Lösung mit Aether versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit das Natronsalz in sternförmig gruppirten weifsen Nadeln ausschied, vollkommen ähnlich der „krystallisirten Galle.“ Es ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in absolutem Alkohol. 1000 Thle. Alkohol lösen bei 15° 39 Thle. cholsaures Natron. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet es sich in wellenförmigen Ringen, stets amorph, am Rande der Abdampfschale aus. Die alkoholische Lösung hinterläfst es beim Verdampfen im Wasserbade ebenso, bei *sehr langsamem* Abdampfen im Kolben bilden sich aber sternförmige Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, brennt dann mit rufsender Flamme und hinterläfst eine leicht schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, die beträchtliche Mengen von cyansaurem Natron enthält.

Bei der Analyse gaben die bei 100° C. getrockneten Krystalle :

I. 0,3020 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7070 Grm. Kohlensäure und 0,2370 Grm. Wasser.

II. 0,2715 Grm. Substanz 0,6350 Grm. Kohlensäure und 0,2145 Grm. Wasser.

III. 0,4944 Grm. Substanz hinterliefsen, verbrannt und nach dem Befeuchten der Asche mit Schwefelsäure, 0,0696 Grm. schwefelsaures Natron.

IV. 0,7900 Grm. Substanz gaben 0,1115 Grm. schwefelsaures Natron.

V. 0,4878 Grm. Substanz gaben 0,0695 Grm. schwefelsaures Natron.

Diese Bestimmungen sind mit der aus ihnen berechneten Formel und der theoretischen Zusammensetzung in dem Folgenden zusammengestellt :

		berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
C	52	312	64,06	63,85	63,78	„	„	„
H	42	42	8,62	8,71	8,77	„	„	„
N	1	14	2,87	„	„	„	„	„
O	11	88	18,09	„	„	„	„	„
NaO	1	31	6,36	„	„	6,14	6,16	6,21
		487	100,00.					

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses reinen Salzes ist weit gröfser als der der ganzen durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällten Galle, die nach Theyer und Schlosser im Mittel etwa 57,7 pC. Kohlenstoff und 8,3 pC. Wasserstoff enthält, in der somit aufser cholsaurem Natron noch eine kohlenstoff- und wasserstoffärmere Substanz enthalten ist. Der Stickstoffgehalt beider Substanzen kann nicht beträchtlich verschieden seyn; bei der Verbrennung mit Natronkalk fanden ihn Theyer und Schlosser zu 3,3—3,6 pC. Da nun diese Methode bei so kohlenstoffreichen Substanzen stets einen beträchtlichen Ueberschufs an Stickstoff giebt, wenn man nicht die früher von Gundelach *) und mir angegebenen Vorsichtsmafsregeln anwendet, so ist der Stickstoffgehalt des zweiten Gallenbestandtheils keinenfalls beträchtlich gröfser als 3 pC. oder dem des cholsauren Natrons nahezu gleich.

Auch der Natrongehalt dieses zweiten, schwefelhaltigen Gallenbestandtheils ist nur wenig oder nicht von dem des cholsauren Natrons verschieden. Als Mittel aus allen Analysen des sogenannten gallensauren Natrons kann man ihn zu 6,3 pC. annehmen, die gröfsten Abweichungen davon gaben 6,1 und 6,9 pC.

Mulder hält diesen Natrongehalt für zu hoch; er bemerkt in der erwähnten Brochüre pag. 80 darüber Folgendes : »Diese

*) Diese Annal. Bd. LXII S. 213.

»Menge ist jedoch viel zu grofs. Berechnet nach 19,54 pC. »Bleioxyd in dem neutralen Bleisalze, kann sie nicht gröfser »seyn, als 5,45 pC. Was in der Galle als Soda *) in Rech- „nung gebracht wurde und was man mit der sogenannten Cho- „leïnsäure verbunden glaubte, mufs demnach kohlensaures Natron »seyn, das als solches in der Galle enthalten ist."

Diefs ist indessen vollkommen unrichtig. Berechnet man die Zusammensetzung des Natronsalzes aus der des Bleisalzes *richtig*, so findet man allerdings darin 6,3 pC. Natron. Mulder nimmt nämlich die 19,54 Bleioxyd äquivalente Menge Natron, die zwar 5,45 beträgt, aber diese Menge ist mit 80,46 Theilen der organischen Substanz verbunden und giebt daher nur 85,91 Thle. Natronsalz; in 100 Thln. Natronsalz demnach 6,3 Thle. Natron. Auf solche grobe Irrthümer gestützt, läfst sich kohlensaures Natron überall nachweisen.

Das *Kalisalz* der Cholsäure gleicht in jeder Hinsicht dem Natronsalz; ich habe mich mit demselben nicht weiter beschäftigt.

Cholsaures Ammoniak. — Leitet man in eine Lösung von Cholsäure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas nur so lange, dafs kein Niederschlag entsteht, so bilden sich nach kurzer Zeit nadelförmige Krystalle, die noch lange auch in verschlossenen Gefäfsen zunehmen. Schneller bilden sich diese Krystalle auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung. Sie gleichen dann vollkommen denen des Kali- und Natronsalzes. Sie lösen sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser, und geben damit gekocht Ammoniak ab, so dafs nach längerem Kochen das Wasser stark sauer reagirt. Selbst beim Trocknen im luftleeren Raume verlieren sie Ammoniak und reagiren dann schwach sauer. Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas gab die

*) Soda bedeutet in diesem Werke Natron.

im luftleeren Raum getrocknete Substanz einen Stickstoffgehalt von 5,4 pC.; die Formel :

$$C_{52} H_{42} NO_{11}, N H_4 O$$

verlangt 5,8 pC.

Durch Auflösen des Ammoniaksalzes in absolutem Alkohol und Fällen mit Platinchlorid und Salzsäure ergab sich aus dem Platinsalmiak ein Ammoniakgehalt von 2,8 pC.; der des neutralen Salzes beträgt 3,5 pC. Es hatte daher dieses Salz nach 8tägigem Verweilen im luftleeren Raum schon beträchtlich viel Ammoniak verloren.

Cholsaurer Baryt. — Cholsäure löst sich leicht in Barytwasser auf; die Auflösung wird durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und die zum Kochen erhitzte Lösung von dem kohlensauren Baryt abfiltrirt. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich nach und nach das Barytsalz am Rande der Schale als amorphe weifse Masse ab. Ich habe es zur Analyse immer nochmals in absolutem Alkohol gelöst, worin es indessen weit weniger als in Wasser löslich ist. Auch beim Verdampfen dieser Lösung scheidet es sich amorph ab. Wie sich aus der Darstellung ergiebt, wird die wässerige Lösung dieses Salzes nicht von Kohlensäure zersetzt; auch scheidet sich aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes beim Einleiten von Kohlensäure kein kohlensaurer Baryt aus. Die wässerige Lösung dieses Salzes besitzt, wie die der übrigen cholsauren Salze einen stark süfsen und wenig bittern Geschmack. 1000 Thle. Wasser von 15° C. lösen 162 Thle. Barytsalz.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab :

I. 0,4245 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,9094 Grm. Kohlensäure und 0,3058 Grm. Wasser.

II. 0,1541 Grm. Substanz 0,3289 Grm. Kohlensäure und 0,1124 Grm. Wasser.

III 0,3627 Grm. Substanz 0,7735 Grm. Kohlensäure und 0,2635 Grm. Wasser.

IV. 0,7811 Grm. Substanz gaben 0,1703 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,5515 Grm. Substanz gaben 0,1211 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,4466 Grm. Substanz gaben 0,0976 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden					
	Aeq.			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	52	312	58,69	58,43	58,21	58,17	„	„	„
H	42	42	7,88	8,00	8,10	8,07	„	„	„
N	1	14	2,63	„	„	„	„	„	„
O	11	88	16,54	„	„	„	„	„	„
BaO	1	76,4	14,35	„	„	„	14,31	14,41	14,34.
		532,4	100,00.						

Ich habe im Vorhergehenden der Beschreibung der *Cholsäure* von Berzelius nicht erwähnt, und werde nun zeigen, dafs die von mir untersuchte Cholsäure, welche offenbar identisch mit der von L. Gmelin so genannten Säure ist, nicht die Berzelius'sche Cholsäure ist. Er beschreibt diese Säure folgendermaafsen *).

»Diese Säure scheint vorzugsweise bei der ammoniakalischen Fäulnifs in Menge gebildet zu werden, und ist dann zum Schlufs der reichlichste Bestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden angeführt, wie sie aus Aether krystallisirt erhalten wird. Sie ist jedoch dann noch nicht rein, sie läfst sich aber reinigen, wenn man sie in ihrer 250fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers auflöst, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen anschiefst, die sich auf dem Filtrum so zusammenlegen, dafs sie nach dem Trocknen ein glänzendes Blatt von

*) Diese Annal. Bd. XLIII S. 61. Die gesperrt gedruckten Eigenschaften weichen von denen der Gmelin'schen Cholsäure ab.

Krystallschuppen bilden. Aus der Mutterlauge wird durch weitere Verdunstung noch mehr erhalten, ungefähr $^1/_3$ so viel, als bei dem ersten Anschiefsen. *Sie besitzt wenig Geschmack*, der nach einer Weile süfslich bitter wird. Sie schmilzt nicht in kochendem Wasser. *1000 Theile kaltes Wasser von + 18° lösen 1,1 Thle. und 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 4,537 Thle. Cholsäure auf*, wovon $^3/_4$ beim Erkalten wieder auskrystallisiren. *Die Lösung der reinen Säure wird beim Erkalten nicht trübe*, aber die der weniger reinen wird etwas milchig, wenn die Temperatur einige Grade unter den Kochpunkt sinkt, aber die daraus anschiefsenden Krystalle sind rein. Sie löst sich leicht in Alkohol und *schiefst aus wasserfreiem Alkohol in Gruppen von kleinen Prismen an.* Wasserhaltiger Alkohol setzt sie bei der freiwilligen Verdunstung als ein halbflüssiges, farbloses Magma ab, welches bald Warzen von zusammengewachsenen Prismen bildet. In Aether ist sie nur in geringem Grade löslich, das Ungelöste bildet ein Magma, welches sich in wasserhaltigem Aether nach längerer oder kürzerer Zeit, gewöhnlich innerhalb weniger Tage, in eine voluminösere Masse von weifsen Krystallblättern verwandelt. Enthielt sie Cholinsäure eingemischt, so bleibt diese dabei in Gestalt eines Magma's übrig.

„Die Cholsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze, die sich auszeichnen durch einen süfslichen und hintennach bitteren Geschmack, *in welchem das Bittere weit stärker ist, als das Süfse*, welches unbedeutend bemerkt wird. Sie schäumen nicht und *werden aus ihrer concentrirten Lösung nicht durch kaustisches oder kohlensaures Alkali* und nicht durch Kochsalz gefällt. Diese Säure wird durch Essigsäure und andere stärkere Säuren gefällt. Sie fällt wie die Fellinsäure nieder, aber sie verwandelt sich in einigen Stunden in ein feines Krystallmehl. Sie giebt mit *Alkalien* neutrale und *zweifach cholsaure Verbindungen.* Die letzteren sind schwerlöslich, pulverförmig. *Cholsaures Natron*, in der Wärme verdunstet, *schiefst in einer Masse*

von feinen Krystallen an, und bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden, gummiännlichen Masse, die Risse bekommt. Das *Ammoniaksalz* läfst bei der freiwilligen Verdunstung eine durchscheinende, gesprungene Masse zurück, die einem grofsen Theil nach in Wasser unlöslich ist, Kohlensäuregas fällt das Aufgelöste und das Ausgefällte ist zweifach cholsaures Ammoniak. *Das Barytsalz schiefst in feinen Krystallen an, sowohl bei der Verdunstung in der Kälte als in der Wärme.* Es ist löslich in Alkohol und *schiefst daraus bei freiwilliger Verdunstung an dem Rande der Flüssigkeit in einem Ringe von feinen weifsen Nadeln an. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung in Wasser, so fällt daraus anfangs ein wenig kohlensaurer Baryt und nach einer Weile gelatinirt die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gelée*, die zweifach cholsaurer Baryt ist. Zerrührt, auf ein Filtrum genommen und gewaschen, läfst er sich in Alkohol lösen, und die Lösung setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung in feinen Krystallen ab. *Aus der Alkohollösung wird der Barytgehalt durch Kohlensäure ausgefällt* und der Alkohol enthält dann freie Säure, die daraus bei freiwilliger Verdunstung anschiefst. Um den ganzen Barytgehalt auszufällen, mufs der Alkohol wenig wasserhaltig seyn. Die Verbindungen der Cholsäure mit *Kalkerde* und *Talkerde* sind in Wasser löslich. Die Salze von *Thonerde* und *Zirkonerde* geben mit cholsaurem Natron weifse voluminöse Niederschläge, der erstere in Wasser unlöslich, der letztere darin etwas löslich. Die Salze von *Manganoxydul*, *Zinkoxyd* und *Kupferoxyd* geben voluminöse Fällungen, die sich lange wieder auflösen, bevor sie permanent werden, und von diesen ist die Manganverbindung am löslichsten. *Cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind sämmtlich sehr löslich in Wasser.*«

In seinem 25. Jahresberichte S. 892 spricht Berzelius die Vermuthung aus, dafs die von Platner entdeckte krystallisirte

Galle, Cholsäure seyn könne. Im 26. Jahresbericht S. 840 dagegen bemerkt er, dafs dieselbe cholsaures Natron sey, und dafs man die krystallisirte Galle nicht erhalte, wenn man ganz frische Galle anwende. Er fügt ferner hinzu, dafs die Säure in diesem Salze es sey, welche er Cholsäure genannt habe. Dafs diefs indessen nicht der Fall ist, ergiebt sich aus der Vergleichung der Eigenschaften beider unzweifelhaft. Berzelius versteht unter Cholsäure eine stickstofffreie Säure, wie daraus folgt, dafs sie aus einer stickstofffreien Substanz, dem Dyslysin *), darstellbar ist. Wird dasselbe kochend in einem Gemisch von Alkohol und Kalihydrat aufgelöst und der Alkohol verdunstet, so läfst sich aus der rückständigen Lösung durch Salzsäure *Fellinsäure* fällen, *welche nun mit ein wenig Cholsäure vermischt ist.*

Die Zersetzungsproducte der Cholsäure werde ich in einer folgenden Abhandlung mittheilen und erwähne hier nur kurz, dafs sie mit concentrirten Säuren gekocht, harzartige stickstoffhaltige Säuren liefert. Wie es scheint entstehen hierbei, je nach der Zeit des Kochens, zwei Säuren, indem zuerst zwei Atome und hierauf zwei weitere Atome Wasser austreten. Nach langem (12 Stunden) Kochen mit Salzsäure ist der Rückstand in Alkohol unlöslich, demnach dem Dyslysin ähnlich.

Beim Kochen mit concentrirten Alkalien tritt allmählig Ammoniak und eine kohlenstoffhaltige Substanz aus und es bleibt im Rückstande eine stickstofffreie Säure, die mit der Cholsäure Demarçay's, die ich *Cholalsäure* nennen will, identisch ist. Hierdurch erklärt sich denn auch, warum Berzelius durch Kochen des Bilins mit Kali diese Säure nicht erhalten konnte, indem sie aus der Cholsäure Gmelin's entsteht.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich unzweifelhaft, dafs einer der Hauptbestandtheile der Ochsengalle das Natronsalz einer

*) Diese Annal. Bd. XLVIII S. 47.

stickstoffhaltigen und schwefelfreien Säure ist; aufserdem enthält aber dieselbe eine Substanz, welche allen Schwefel der Galle enthält und bei ihrer Zersetzung durch Säuren ein Harz, Taurin und Ammoniak liefert.

Dieser schon durch seine Zusammensetzung äufserst interessante Körper besitzt merkwürdige Eigenschaften, welche aber seine Darstellung im Zustande der Reinheit mit bedeutenden Schwierigkeiten umgeben, die noch dadurch vermehrt werden, dafs er, wie es wenigstens scheint, nicht krystallisirt. So löst er Fette, Fettsäuren und Cholsterin in beträchtlicher Menge auf und seine Gegenwart bewirkt, dafs die Cholsäure aus der Ochsengalle nicht durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt wird. Bringt man zu der Lösung eines reinen cholsauren Alkalis, das durch Essigsäure gefällt wird, von diesem zweiten Bestandtheil, so entsteht nun auf Zusatz von Essigsäure kein Niederschlag mehr, und man bedarf beträchtlicher Mengen von Schwefelsäure, um eine harzartige Fällung zu erhalten, wobei stets auch dieser schwefelhaltige Körper, sey es unverändert, oder im veränderten Zustande mitgefällt wird. Diese Eigenschaft der schwefelhaltigen Substanz (Picromel, Gallenzucker, Bilin) war von Thenard, sowie später von Gmelin angegeben worden, und beide erklärten eben dadurch die Auflösung des Gallenharzes in der Ochsengalle. Seiner Darstellung tritt ferner seine leichte Zersetzbarkeit hindernd in den Weg und verbietet die Anwendung starker Säuren und Alkalien, ja nach Berzelius zersetzt sich die Substanz, welche er Bilin nennt, schon beim Abdampfen der wässerigen Auflösung.

Die Untersuchung dieser schwefelhaltigen Substanz der Ochsengalle, mit der ich eben beschäftigt bin, wird hoffentlich dazu beitragen, mehr Licht über die Constitution der Ochsengalle zu verbreiten und ich erlaube mir nur noch zum Schlusse einige Bemerkungen über die beiden gegenwärtig sich bekämpfenden Ansichten mitzutheilen.

Nach der Ansicht von Berzelius besteht die reine, von Farbstoff und Fett befreite Galle ihrer Hauptmasse nach aus Bilin, welches durch Säuren metamorphosirbar ist, und hierbei zwei Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, neben Ammoniak und Taurin liefert, welche nach der Angabe Mulder's frei von Stickstoff sind.

Unter einem wesentlichen oder Hauptbestandtheil eines Gemenges versteht man im gewöhnlichsten Sinne den Theil desselben, welcher die gröfste Menge davon ausmacht und der demselben die hervorstechendsten Eigenschaften mittheilt. Für die Darstellung des Bilins hat Berzelius eine genaue Vorschrift gegeben, und es läfst sich mit Hülfe derselben leicht sowohl die Menge Bilin ermitteln, welche in der frischen Galle enthalten ist, als die Eigenschaften studiren, die man demselben zuschreibt.

Um der Beurtheilung einige Anhaltspunkte zu geben, habe ich die aus einer gegebenen Menge trockener Galle nach Berzelius' Methode darstellbare Menge Bilin zu bestimmen gesucht und folgende Resultate erhalten.

Es wurden fünf ganz frische Ochsengallen im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wog 29 Grm., derselbe wurde mit absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung in zwei vollkommen gleiche Theile getheilt.

Die eine Hälfte wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und als sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte, von demselben abfiltrirt. Das Filtrat wurde sodann zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit feuchtem kohlensaurem Bleioxyd abgedampft, mit Wasser vermischt und unter Zusatz von Bleioxyd gekocht. Die Flüssigkeit, welche nach dieser Behandlung mit Bleioxyd übrig bleibt, enthält das Bilin — in diesem Versuche das freie Bilin von 14½ Grm. trockner Ochsengalle; sie wurde im Wasserbade verdampft uud hinterliefs im Ganzen 0,30 Grm. Rückstand.

Das freie Bilin in der getrockneten Ochsengalle macht hiernach etwas über 2 pC. aus.

Die andere Hälfte der alkoholischen Lösung wurde anstatt durch Schwefelsäure, in ganz gleicher Weise mit Kieselfluorwasserstoffsäure von den alkalischen Basen befreit und mit kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxyd behandelt, sie lieferte 0,21 Grm. Bilin oder 1,4 pC. der trocknen Ochsengalle.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich mit unzweifelhafter Gewifsheit, dafs ein Stoff, der im höchsten Fall 2 pC. von dem Gewicht der Galle ausmacht, als Hauptbestandtheil derselben nicht angesehen werden kann.

Was nun die Eigenthümlichkeit dieses Stoffes, oder seine Verschiedenheit von der reinen fett- und farbstofffreien Galle betrifft, so flöfst die ganze Darstellungsmethode die gerechtesten Zweifel dagegen ein.

Wenn in der That die Galle kein Bilin, d. h. keine indifferenten (dem Kreatin z. B. ähnlichen) Körper enthält, sondern die Natronverbindung einer oder mehrerer Substanzen von saurer Natur ist, so ist klar, dafs durch Behandlung der alkoholischen Lösung derselben mit Schwefelsäure die Base oder die Basen nicht vollkommen abgeschieden werden können, und es wird nur der Theil der aciden Substanz als frei und ungebunden in der alkoholischen Lösung zurückbleiben, dessen Basis durch die Schwefelsäure ausgefällt worden ist; und wenn diese Säure oder Säuren durch Bleioxyd, mit dem sie im Wasser unlösliche Verbindungen bilden, hinweggenommen werden, so mufs eine entsprechende Menge davon in geradem Verhältnifs zu der nicht abgeschiedenen alkalischen Basis, mit dieser verbunden, in der wässerigen Lösung zurückbleiben.

Ich habe gefunden, dafs das in den beiden Versuchen erhaltene Bilin nach dem Einäschern eine beträchtliche Menge Asche (worin schwefelsaures Alkali) hinterliefs, und es kann kein Zweifel seyn, dafs die um ein Drittel kleinere Menge Bilin,

welche bei Anwendung der Fluorkieselwasserstoffsäure erhalten wurden, auf der vollkommneren Abscheidung der alkalischen Basen, beruhte. Wäre es möglich gewesen, auf diese Weise alle anorganischen Basen abzuscheiden, so wäre sicher keine Spur Bilin nach der Behandlung mit Bleioxyd in der Lösung zurückgeblieben.

Nach der Ansicht von Berzelius enthält der durch Bleisalze in der Galle entstehende Niederschlag bilifellinsaures und bilicholinsaures Bleioxyd, das Bilin bleibt in der Auflösung zurück. Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, die natürlich von dem Bilin verschiedene Körper sind, entstehen nach Berzelius durch eine Metamorphose des Bilins, in Folge welcher sich als ein anderes Hauptproduct Taurin bildet. Die Irrigkeit dieser Angaben ist bereits durch die trefflichen Untersuchungen von Theyer und Schlosser auf das Entschiedenste dargethan. Sie haben bewiesen, dafs nach der Zersetzung der Galle durch Bleisalze weder Taurin im Niederschlag, noch in der Auflösung entdeckt werden kann, sie haben bewiesen, dafs die organische Substanz, welche mit Bleioxyd verbunden aus der Galle gefällt wird, identisch ist in ihrer Zusammensetzung mit der organischen Substanz der reinen Galle; sie haben bewiesen, dafs der nach der Fällung mit Bleisalzen in der Auflösung bleibende Körper (das Bilin von Berzelius) ebenfalls ganz dieselbe Zusammensetzung wie die organische Substanz besitzt, welche mit Natron oder andern alkalischen Basen die Galle constituirt, wie aus den folgenden Zahlen ihrer Analysen sich ergiebt:

	organische Substanz		
	in der reinen Galle	in der Bleiverbindung	in dem sog. Bilin
Kohlenstoff	64,730	64,792	63,83
Wasserstoff	9,384	9,406	9,26
Stickstoff	4,006	3,638	3,47
Sauerstoff Schwefel	21,880	22,164	23,44.

Ich bin im Stande, einige weitere Beweise hinzuzufügen, dafs der durch Bleisalze nicht fällbare Theil der Ochsengalle (das Bilin von Berzelius) von dem gefällten nicht verschieden ist. Ich habe die, von dem mit Bleiessig und Ammoniak gefällten Bleiniederschlag, abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat eingeengt und kalt mit concentrirter Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Natronsalz wurde mit Natronlauge ausgewaschen und hierauf in absolutem Alkohol gelöst. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde der Ueberschufs des Natrons weggenommen und nach längerem Stehen die Flüssigkeit von dem kohlensauren Natron abfiltrirt. Die alkoholische Lösung gab nun, mit Aether versetzt, eine reichliche Menge von Krystallen, vermengt mit einer amorphen Substanz, genau von dem Aussehen und den Eigenschaften der „krystallisirten Galle."

Diesen überzeugenden Beweisen gegenüber ist es völlig unhaltbar, die organische Substanz der Galle in zwei verschiedene Körper zu trennen, in die durch Bleisalze fällbare Substanzen und in einen nicht fällbaren.

Die pflasterartigen Bleisalze enthalten die Bestandtheile der Galle, verbunden mit Bleioxyd; das sogenannte Bilin ist Galle, deren Fällung durch das gebildete essigsaure Natron und Ammoniak gehindert ist.

Ich habe gezeigt, dafs der durch Bleizucker entstehende Niederschlag von dem später mit Bleiessig gebildeten wesentlich verschieden ist; der erstere enthält eine stickstoffhaltige, schwefelfreie Säure, der andere ein Gemenge der ersten Säure mit einer schwefelhaltigen und es ist demnach klar, dafs die Galle ein Gemenge von zwei Natronsalzen ist.

Nimmt man in der Galle diese zwei Säuren fertig gebildet an, so erklären sich alle bis jetzt beobachteten Erscheinungen auf die einfachste Weise. Die schwefelhaltige Choleïnsäure wird für sich durch

Säuren nicht gefällt, ja sie verhindert sogar die Fällung der Cholsäure, je nach ihrer Menge durch schwache Säuren oder auch durch stärkere. Indem man aber die Menge der schwefelhaltigen Säure vermindert, läfst sich die Cholsäure durch Schwefelsäure fällen, ja ich habe sehr reine »krystallisirte Galle“ durch Essigsäure fällen können. Die Choleïnsäure mufs indessen bei Gegenwart von viel Cholsäure durch Säuren ebenfalls gefällt werden, wie der Schwefelgehalt der aus der Galle durch starke Säuren gefällten Substanz beweist. Soll man indessen aus der Neigung dieser beiden Stoffe, sich gegenseitig zu folgen, schliefsen, dafs sie gepaarte Verbindungen bilden, oder nicht vielmehr, dafs die durch Säuren oder essigsaures Bleioxyd erhaltenen Niederschläge blofse Gemenge sind?

Die einfache Betrachtung der Mulder'schen Analysen verschiedener Blei- oder Barytsalze der sogenannten Bilifellinsäure zeigt deutlich, dafs das Bilin in wechselnden Verhältnissen, die nur in Gemengen zulässig sind, darin vorkommt. Da das Bilin oder die Choleïnsäure der einzige schwefelhaltige Stoff der Galle ist, so steht seine Menge in directem Verhältnifs zu der des Schwefels. Bei verschiedenen Bereitungen betrug nun der Schwefelgehalt der organischen Substanz :

1,59 pC. (S. 96), 1,67 pC. (S. 71), 1,92 pC. (S. 152), 2,63 pC. (S. 108), 3,73 pC. (S. 108), 4,74 pC. (S. 139).

Setzen wir die Menge des in 100 Theilen der ersten Bilifellinsäure enthaltenen Bilins gleich 1, so sind in den andern Säuren enthalten : 1,05; 1,2; 1,6; 2,3; 3,9 Thle. Bilin. Es möchte Jedem hieraus klar werden, dafs diese Säuren nur Gemenge einer schwefelhaltigen und einer oder mehrerer schwefelfreien Säuren sind und nicht eigenthümliche gepaarte Säuren.

Als einen weiteren Grund für meine Ansicht möchte ich anführen, dafs sich der indifferente Paarling nicht durch Bleioxyd abscheiden läfst, sondern nebst der Säure mit Bleioxyd

verbunden bleiben soll. Diefs ist für eine wirkliche gepaarte Säure, sowie für ein Gemenge von zwei Säuren nicht anders zu erwarten, aber bei der blofsen Behandlung mit Aether wird die gepaarte Säure zersetzt, die schwefelfreie Säure löst sich darin auf und es bleibt eine bilinreichere Substanz zurück. Diefs characterisirt vollkommen ein Gemenge.

Zum Schlusse nehme ich noch einen Beweis für den sauren Character des schwefelhaltigen Stoffs aus den Versuchen Mulder's, die zu diesem Zwecke, obgleich sie hauptsächlich mit Gemengen angestellt sind, sich brauchen lassen.

Bei verschiedenen bilifellinsauren Barytsalzen fand derselbe:

auf 4,1 pC. Schwefel 13,3 pC. Baryt.
„ 3,2 „ „ 14,6 „ „
„ 1,7 „ „ 11,6 „ „

und in einem Gemenge von fellinsaurem und cholinsaurem Baryt, deren Atomgewicht nur sehr wenig verschieden seyn soll: 13,1 pC. Baryt.

Diese Versuche genügen, um zu zeigen, dafs die Sättigungscapacität der nach Berzelius gepaarten Säuren der Galle mit dem Eintritt des Bilins eher steigt als fällt. Nach allen bis jetzt bekannten Erfahrungen nimmt aber die Sättigungscapacität einer Säure beim Hinzutritt eines Paarlings ab, wenn derselbe nicht selbst eine Säure ist, und diefs mufste bei dem Bilin in um so höherem Mafse geschehen, da demselben jedenfalls ein sehr hohes Atomgewicht zukommt, wie nicht nur seine leichte Zersetzbarkeit, sondern noch mehr sein Zerfallen in harzartige Säuren, die nach Mulder 50 Atome Kohlenstoff enthalten, in Taurin und Ammoniak beweist. Ich sehe hierbei selbst davon ab, dafs bei den gepaarten Säuren, wie Benzinschwefelsäure, Aetherphosphorsäure etc. die Säure ein Atom Basis weniger sättigt, als im ungepaarten Zustande, in welchem Falle die Sättigungscapacität der Bilifellinsäure noch weit geringer seyn müfste.

Dasselbe hätte sich auch daraus schliefsen lassen, dafs die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Galle nach dem Mittel ziemlich übereinstimmender Versuche von Demarçay, Kemp, Theyer und Schlosser 6,3 pC. Natron enthält, dieselbe Menge also, wie das darin enthaltene cholsaure Natron.

Nach allem dem scheint es mir völlig bewiesen zu seyn, dafs die Ochsengalle zwei Säuren enthält, hauptsächlich verbunden mit Natron, und es erklärt sich hieraus zugleich die Verschiedenheit, welche zwischen den Gallen der verschiedenen Thierklassen besteht.

Alle Gallen enthalten nämlich ein Gemenge einer stickstoffhaltigen, aber schwefelfreien Säure und einer schwefel- und stickstoffhaltigen Säure. Die relative Menge beider Substanzen bleibt bei derselben Thierklasse sich ziemlich gleich, woraus die bei den verschiedenen Elementaranalysen gefundene gleiche Zusammensetzung der Ochsengalle sich erklärt, ist aber bei verschiedenen Thierklassen höchst abweichend. Diese Abweichung ergiebt sich besonders bei der Betrachtung des Schwefelgehalts, der in der Schlangengalle *) (6,3 pC. in der Boa anaconda) das Maximum erreicht und in der Schweinegalle ganz fehlt, oder wenigstens höchst unbedeutend ist. Die schwefelhaltige Substanz scheint in allen Gallen die nämliche zu seyn, wenigstens hat man aus allen in Bezug darauf untersuchten (mit Ausnahme der Schweinegalle) Taurin erhalten. In Betreff des schwefelfreien Bestandtheils zeigt sich bei der Ochsengalle und der Schweinegalle, den einzigen bis jetzt genauer untersuchten, eine Verschiedenheit.

Die Säure der Schweinegalle (Hyocholinsäure) hat die Formel C_{54} H_{43} N O_{10}, die der Ochsengalle (Cholsäure) C_{52} H_{43} N O_{12}.

---

*) Diese Annal. Bd. LX S. 109.

Zieht man von letzterer Formel zwei Atome Wasser ab, so bleibt : C_{52} H_{41} N O_{10}, welche Formel sich von der Hyocholinsäure durch C_2 H_2 unterscheidet, oder durch denselben Kohlenwasserstoff, der die Verschiedenheit der flüchtigen, fetten Säuren $(CH)_n$ O_4 bedingt. In der That treten aber diese zwei Atome Wasser beim Kochen der Cholsäure mit Salzsäure aus und der hierbei entstehende harzartige Körper zeigt grofse Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit Hyocholinsäure.

Ueber die Constitution des Taurins und einen damit isomeren Körper;

von *J. Redtenbacher* *).

In einer früheren Abhandlung **) habe ich den Schwefelgehalt des Taurins nachgewiesen. Meine Versuche waren damals noch nicht so weit gediehen, dafs ich mir ein Urtheil über dessen

---

*) Zur richtigen Würdigung der Entdeckung der interessanten Verbindung, welche Hr. Prof. Redtenbacher in der obigen Abhandlung beschreibt, glauben wir bemerken zu müssen, dafs die Darstellung derselben einem von uns bereits im Mai 1846 von Hrn. Prof. R. mitgetheilt worden ist, zu derselben Zeit, wo wir uns mit der Untersuchung der Trigensäure (diese Annal. Bd LIX S. 297) und des Thialdins beschäftigten. Die Entdeckung des Hrn. Prof. R. ist demnach ganz unabhängig von unserer Untersuchung; sie hat im Gegentheil dazu beigetragen, das Interesse an unsern Versuchen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehydammoniak zu steigern. Die analytischen Resultate der Untersuchung über schwefligsaures Aldehydammoniak kamen uns erst im April 1847 zu.

D. R.

**) Diese Annal. Bd. LVII S. 170.

Constitution erlauben durfte. Zum Schlusse jener Abhandlung machte ich die Bemerkung, dafs, wenn man Taurin mit Aetzkali oxydirt und die rückständige Salzmasse mit verdünnter Salzsäure zerlegt, sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entwickelte und sich Schwefel abscheide, als ob man Kali mit reinem Schwefel behandelt hätte.

Diese Reaction ist es gerade, welche Aufschlufs über die Constitution des Taurins giebt, wenn man sie auf eine vorsichtigere, weniger stürmische Weise anstellt, als ich sie bis dahin angestellt hatte.

Löst man nämlich Taurin in reiner Aetzkalilauge auf und bringt die Auflösung vorsichtig und allmälig zur Trockene, so kommt ein Moment, in welchem sich reines Ammoniakgas entwickelt. Der ganze Stickstoff des Taurins geht in dieser Periode als Ammoniak fort. Nach einigen Momenten hört die Ammoniakentwickelung wieder auf, und wenn man nun die Reaction unterbricht, indem man die Masse erkalten läfst, so hat man die stickstofffreien Bestandtheile des Taurins als Säuren an das Kali gebunden. Bisher hat keine Schwärzung oder sonstige Veränderung der Kalimasse Statt gefunden, aus der man eine bedeutende Zerstörung der an das Kali gegangenen Verbindung vermuthen könnte.

Zerlegt man die rückständige erkaltete Kalimasse mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich reine schweflige Säure ohne Abscheidung von Schwefel- oder Schwefelwasserstoff, und wird die Flüssigkeit abdestillirt, so erhält man ein Destillat, welches aufser schwefliger Säure noch Essigsäure enthält; in der Retorte bleibt nichts wie schwefelsaures Kali zurück.

Das Destillat habe ich mit Bleihyperoxyd digerirt, die Essigsäure wieder abdestillirt und daraus das Silbersalz dargestellt, welches in allen Eigenschaften mit reinem essigsaurem Silberoxyd übereinstimmte.

Schon L. Gmelin *) hat vor mehr als zwanzig Jahren in den trockenen Destillationsproducten des Taurins essigsaures Ammoniak nachgewiesen.

Essigsäure, Ammoniak und schweflige Säure sind also die alleinigen Producte dieser Reaction. Ueberlegt man sie aber etwas genauer, so enthalten sie den vollkommenen Aufschlufs über die Art und Weise der Anordnung der Elemente des Taurins.

Vorsichtig mit Kali erwärmt, giebt Taurin seinen Schwefel an dasselbe als schweflige Säure ab; diefs beweist, dafs derselbe auch als schweflige Säure im Taurin enthalten war. Denn wäre er als nicht oxydirter Schwefel, oder als unterschweflige Säure enthalten gewesen, so hätte sich bei der Zerlegung der Kalimasse neben schwefliger Säure auch Schwefel abscheiden müssen. Wäre er als Schwefelsäure enthalten gewesen, so hätte sich gar keine schweflige Säure entwickeln können und die Gegenwart der Unterschwefelsäure ist durch die zu kleine Anzahl der Atome des Sauerstoffs, so wie durch die folgenden Betrachtungen ausgeschlossen.

Das Taurin enthält also 2 At. schweflige Säure und

zieht man ab von Taurin	$C_4\ N\ H_7\ O_6\ S_2$
2 At. schweflige Säure	$O_4\ S_2$
so bleiben die Elemente von	$C_4\ N\ H_7\ O_2$ =
Aldehydammoniak über	$C_4\ H_3\ O + NH_3 + HO$.

Das Ammoniak ist bei der Reaction als Gas entwichen und der Aldehyd findet sich durch Kali oxydirt und gebunden als Essigsäure wieder.

Das Taurin ist also *saures, schwefligsaures Aldehydammoniak*, etwa in eben so verdichtetem Zustande wie cyansaures Ammoniak im Harnstoffe ist.

---

*) Tiedemann und Gmelin, die Verdauung Bd. I S. 43 — 60).

Da bisher keine Verbindung bekannt ist, in welcher Aldehydammoniak und schweflige Säure enthalten sind, so würde die so eben aufgestellte Ansicht über die Constitution des Taurins bei manchem Leser der Wahrscheinlichkeit entbehren. Allein es existirt wirklich eine solche Verbindung im loseren Zustande als im Taurin, wieder analog dem cyansauren Ammoniak.

Löst man Aldehydammoniak in Alkohol und leitet schwefligsaures Gas hinein, so erwärmt sich die Flüssigkeit bedeutend, während das Gas in grofser Menge absorbirt wird. Kühlt man die Aldehydlösung gut ab, so scheidet sich nach einer Weile, wenn die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, ein weifser krystallinischer Körper in reichlicher Menge ab.

Man kann auch die alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit Alkohol, welcher mit schwefligsaurem Gas gesättigt ist, bis zur sauren Reaction mischen, und es scheidet sich derselbe krystallinische Körper ab.

Er wird auf einem Filter gesammelt, mit starkem Alkohol gewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und ist nun schon fast ganz rein, wenn man reines, besonders ammoniakfreies Aldehydammoniak angewandt hat.

Er ist ein weifses, in kleinen prismatischen Nadeln, bei zu starker Erwärmung während der Bereitung, auch in undeutlichen Krystallen erscheinendes Salz, von schwachem, aber deutlichem Geschmack nach schwefliger Säure und Aldehydammoniak und von saurer Reaction. An der Luft in trocknem Zustande verändert sich dieses Salz langsam; bei 100° und Luftzutritt zerlegt es sich, wird gelb, dann bräunlich, verliert bedeutend an Gewicht, wobei sich ein Geruch verbreitet nach verbranntem Taurin.

Die Untersuchung auf seine Zusammensetzung gab folgende Resultate, wobei jeder Versuch mit einer besonders dargestellten Portion vorgenommen wurde :

I. 0,373 Grm. dieses Salzes gaben 0,261 Grm. Kohlensäure und 0,190 Grm. Wasser.

II. 0,4945 Grm. Substanz gaben 0,352 Grm. Kohlensäure und 0,266 Grm. Wasser.

III. 0,3175 Grm. Substanz gaben 0,606 Grm. Platinsalmiak.

IV. 0,2095 Grm. Substanz gaben 0,3935 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,6572 Grm. Substanz gaben 1,211 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,395 Grm. Substanz gaben 0,726 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht :

			berechnet								
					I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Taurin
4	Aeq.	C	300,0	19,2	19,06	19,41	„	„	„	„	19,26
1	„	N	175,0	11,2	„	„	11,98	„	„	„	11,25
7	„	H	87,5	5,6	5,66	5,97	„	„	„	„	5,73
6	„	O	600,0	38,4	„	„	„	„	„	„	38,04
2	„	S	400,0	25,6	„	„	„	25,79	25,30	25,24	25,70
1	„	saures	1562,5	100,0							

schwefligsaures Aldehydammoniak.

Dieses Salz mit der Formel C_4 N H_7 O_6 S_2 ist also isomer mit Taurin, und seine Elemente sind auf dieselbe Weise darin, nur in loserer Verbindung geordnet, es ist in eigentlichem Sinn des Wortes *saures, schwefligsaures Aldehydammoniak*, was auch alle seine Reactionen beweisen. Der Aldehyd ist aber auch darin schon in einem verdichteten Zustande vielleicht als Elaldehyd oder Metaldehyd vorhanden, denn schweflige Säure, Ammoniak und Aldehyd, so wie Aldehydammoniak, sind lauter flüchtige Körper, die Verbindung aus allen darin zusammen ist nicht mehr flüchtig. Erwärmt man sie über der Lampe auf Platinblech, so bräunt und schwärzt sie sich, bläht sich auf, entwickelt einen dem verbrennenden Taurin ähnlichen Geruch und läfst zuletzt eine schwammige Kohle zurück. Erwärmt man sie in einer

an beiden Enden geschlossenen Röhre bis 100°, so scheint sie sich wenig zu verändern; bis auf 120° — 140° erhitzt, wird sie gelblich, beim Oeffnen der Röhre riecht man deutlich schweflige Säure. Dieses Salz löst sich in Wasser leicht auf, doch kann es daraus durch Krystallisation nicht mehr leicht erhalten werden. Verdampft man die Auflösung in der Leere, so bilden sich nur wenige Krystalle, der gröfste Theil bleibt als eine zähe, gummige Masse zurück. In Weingeist ist es ebenfalls, schwer in absolutem Alkohol löslich; die weingeistige Lösung verhält sich beim Verdampfen unter der Luftpumpe ähnlich wie die wässerige Lösung. Destillirt man von einer weingeistigen Lösung den Weingeist theilweise ab, so enthält letzterer schweflige Säure. Als ich eine sehr gesättigte Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschufs sehr starken Alkohols mischte, schied sich am Boden ein dicker syrupartiger Körper ab, ohne Bildung von Krystallen, welche erst nach längerer Zeit in geringer Menge entstanden.

Es ist mir also nicht gelungen, das saure, schwefligsaure Aldehydammoniak umzukrystalliren. Nur einmal erhielt ich aus einer Mutterlauge, aus welcher die bei der Bereitung entstandenen Krystalle entfernt waren, durch langsames Verdampfen in einer nicht ganz gut verschlossenen Flasche deutliche prismatische Krystalle. Die obige Schwefelbestimmung, welche den genauesten Schwefelgehalt gab, war mit diesen Krystallen vorgenommen.

Versetzt man das Salz mit einer starken Säure, so entwickelt sich schweflige Säure, so wie auch etwas Aldehyd zu riechen ist, ein Ammoniaksalz der Säure bleibt zurück. Mit Kali erhitzt, entsteht eine Reaction, als ob man Aldehyd mit Kali versetzt hätte. Baryt, Blei und Silbersalze gaben mit der Lösung des Salzes Niederschläge, welche theilweilse oder ganz sich in Säuren wieder lösen. Der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, welcher nicht geschwärzt war, zeigte bei näherer

Untersuchung nur Spuren eines organischen Körpers und liefs beim Verbrennen selbst mehr Silber zurück, als neutrales, schwefligsaures Silberoxyd zurückgelassen haben würde.

Alle Versuche, welche ich anstellte, dieses saure, schwefligsaure Aldehydammoniak zu Taurin zu verdichten, mifslangen, obwohl Aldehydammoniak und schweflige Säure auf die verschiedenste Weise gemischt wurden, selbst trockener Aldehyddampf mit dem gelben wasserfreien, sauren schwefligsauren Ammoniak von H. Rose zusammengebracht, gab kein Resultat. Vielleicht wird es einem anderen Glücklicheren gelingen, den Versuch zu erfinden, durch welchen das Salz in Taurin übergeführt wird; vorläufig ist die Kenntnifs des letzteren doch um jenen Schritt vorwärts gebracht, der ein richtiges Urtheil über seine Constitution gestattet.

Ueber das Carbothialdin;

von *J. Redtenbacher* und *J. Liebig.*

Wenn man reines Aldehydammoniak in Alkohol löst und dieser Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff zusetzt, so verliert dieselbe sogleich ihre alkalische Reaction, sie erwärmt sich sehr schwach und es scheiden sich nach einigen Minuten sehr glänzende weifse Krytalle ab, welche, mit etwas Alkohol gewaschen, reines Carbothialdin darstellen.

Dieser Körper ist im Wasser und kaltem Aether so gut wie unlöslich, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich und daraus ohne Veränderung krystallisirbar; er stellt eine organische, sauerstofffreie und schwefelhaltige Basis dar, wiewohl der schwächsten Art.

Uebergiefst man krystallisirtes Carbothialdin mit verdünnter Salzsäure, so verschwindet es augenblicklich, man erhält eine farblose Lösung, in welcher Ammoniak und Alkalien sogleich einen krystallinischen Niederschlag bilden, der unverändertes Carbothialdin ist; läfst man aber diese Flüssigkeit eine Zeitlang selbst bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gerinnt dieselbe zu einem weifsgelben, in Wasser unlöslichen Brei, mit einem Ueberschufs von Salzsäure gekocht, zerfällt es in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd.

Setzt man einer heifsen Auflösung von Carbothialdin in Alkohol Oxalsäure und sodann Aether hinzu, so scheiden sich sogleich sehr feine weifse, haarförmige Krystalle von oxalsaurem Ammoniak ab.

In Silberlösung bewirkt eine alkoholische Lösung des Carbothialdins einen grünlich schwarzen Niederschlag, der sehr bald schwarz wird und sich in Schwefelsilber verwandelt. Sublimat wird gelblich weifs in dicken, käsigen Flocken gefällt, Kupfersalze bilden einen dicken, grünen Niederschlag.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Resultate:

0,365 Grm. Carbothialdin gaben 1,044 Grm. schwefelsauren Baryt, hiernach 39,22 pC. Schwefel.

0,4644 Grm. lieferten 1,3579 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,07 pC. Schwefel, im Mittel 39,64 pC.

0,598 Grm. lieferten 1,628 Grm. Platinsalmiak = 17,05 pC. Stickstoff.

0,5095 Grm. lieferten 1,402 Grm. Platinsalmiak = 17,28 pC. Stickstoff, im Mittel demnach 17,16 pC. Stickstoff.

I. 0,3385 Grm. lieferten 0,4585 Grm. Kohlensäure und 0,190 Grm. Wasser.

II. 0,488 Grm. lieferten 0,660 Grm. Kohlensäure und 0,288 Grm. Wasser.

Die erste Verbrennung entspricht 36,94 pC. Kohlenstoff und 6,23 pC. Wasserstoff, die andere 36,8 pC. Kohlenstoff und

6,55 pC. Wasserstoff, im Mittel beider Analysen 36,87 pC. Kohlenstoff und 6,39 pC. Wasserstoff.

Das Carbothialdin besteht hiernach aus :

				gefunden
5 Aeq.	Kohlenstoff	30	37,04	36,87
1 »	Stickstoff	14	17,28	17,16
5 »	Wasserstoff	5	6,17	6,39
2 »	Schwefel	32	39,51	39,64
		81	100,00	100,06.

Die Bildung des Carbothialdins erklärt sich hiernach leicht. Wenn man den Elementen des Aldehydammoniaks 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff hinzufügt und 2 Aeq. Wasser austreten läfst, so hat man genau die Zusammensetzung dieser organischen Basis :

1 Aeq. Aldehydammoniak	$C_4 N H_7 O_2$
1 » Schwefelkohlenstoff	$C S_2$
	$C_5 N H_7 O_2 S_2$
hiervon ab 2 Aeq. Wasser	$H_2 O_2$
bleibt Carbothialdin	$C_5 N H_5 S_2$.

Ueber die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme;

von *Friederich Field.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London im Juli 1847.)

Die eigenthümliche Zerzetzungsweise, welche die Ammoniaksalze einiger unorganischen Säuren durch die Wärme erleiden, macht sich gleichfalls bei den Ammoniaksalzen organischer Säuren geltend, obwohl die Erscheinungen bei den letzteren

von verwickelterer Art sind. In den meisten Fällen findet ein Austreten von Wasser statt, dessen Wasserstoff von dem flüchtigen Alkali herstammt, während der Sauerstoff von der Säure geliefert wird, deren Rückstand in innigerer Weise mit dem Stickstoff des Ammoniaks verbunden bleibt. Bei der Zersetzung unorganischer Salze scheint sich indessen diese Reduction sogleich soweit zu erstrecken, als sie gehen kann, indem der ganze Wasserstoffgehalt des Ammoniaks in Wasser verwandelt wird, während bei organischen Salzen der Wasserstoff nur stufenweise eliminirt wird, indem zwischen dem ursprünglichen Ammoniaksalze und dem Endproducte der Zersetzung ein Mittelglied auftritt. Salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak zerfallen beim Erhitzen in Wasser und beziehungsweise in Stickstoff und Stickstoffoxydul. Oxalsaures Ammoniak dagegen verliert bei gelinder Hitze nur zwei Aequivalente Wasser, indem sich der Rückstand von Säure und Base zu Oxamid vereinigt und nur bei sehr rascher und heftiger Steigerung der Temperatur verwandelte Döbereiner dieses Salz in Cyan, indem der Rest von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser entwich. Die trockene Destillation des oxalsauren Ammoniaks liefert auf diese Weise die Prototypen zweier Reihen von Verbindungen, welche aus den Ammoniaksalzen durch Austreten von zwei oder vier Wasseraequivalenten entstehen können. Bei nur wenigen Ammoniaksalzen indessen ist die Zersetzung durch die Wärme einem sorgfältigen Studium unterworfen worden, die Fälle, in denen wir die Repräsentanten beider Klassen kennen, sind bis jetzt sehr selten. Wir haben in der That eine grofse Anzahl von dem Oxamid entsprechenden Amiden (Fumaramid, Salicylamid, Succinamid, Anisylamid etc.), aber nur wenige dieser Verbindungen sind durch die Einwirkung der Wärme auf Ammoniaksalze dargestellt worden. Die gröfsere Anzahl dieser Körper werden durch Behandlung der Aether dieser Säuren mit Ammoniak erhalten, eine schöne Zersetzungsweise, welche Pro-

fessor von Liebig zuerst in der Bildung des Oxamids aus oxalsaurem Aethyloxyd kennen lehrte, oder durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Substanzen, welche mit der Säure in naher Beziehung stehen; auf diese Weise wurde das Chlorbenzoyl von Wöhler und Liebig in Benzamid, das Lactid von Pelouze in Lactamid verwandelt.

Die Glieder der zweiten Klasse, der Verbindungen nämlich, welche zu anderen Säuren in derselben Beziehung stehen, wie das Cyan zur Oxalsäure, sind bis jetzt noch ziemlich selten. Durch einen schönen Versuch von Pelouze wissen wir, dafs sich die Dämpfe von ameisensaurem Ammoniak beim Durchtreiben durch eine erhitzte Röhre in Cyanwasserstoffsäure verwandeln. Bei ihrer Untersuchung über das Radical der Benzoësäure erhielten Wöhler und Liebig durch die Einwirkung der Wärme auf Benzamid ein eigenthümliches Oel, dessen Studium sie zu jener Zeit nicht weiter verfolgten. Derselbe Körper wurde später von Professor Fehling durch trockene Destillation von benzoësaurem Ammoniak erhalten und sorgfältig studirt. Derselbe fand, dafs dieser Körper, welchen er Benzoënitril nannte, nach der Formel

$$C_{14}\ H_5\ N$$

zusammengesetzt ist und aus dem benzoësauren Ammoniak auf dieselben Weise entsteht wie Cyan oder Cyanwasserstoffsäure aus oxalsaurem oder ameisensaurem Ammoniak. Diese Thatsachen blieben nicht lange vereinzelt. Schlieper lehrte in seiner vortrefflichen Untersuchung über die Oxydationsproducte des Leims durch Chromsäure den Körper

$$C_{10}\ H_9\ N$$

kennen, das Valeronitryl oder valeriansaures Ammoniak — 4 Aequivalente Wasser.

Die Glieder dieser Reihe erlangen jeden Tag eine gröfsere Bedeutung. In einer sehr bemerkenswerthen Abhandlung haben Kolbe und Frankland eine höchst interessante Beziehung

zwischen diesen Körpern und einer anderen Klasse von Verbindungen entwickelt, welche bis jetzt auf ganz verschiedenen Wegen erhalten worden. Die Umwandlung des Cyanäthyls in Metacetonsäure durch Einwirkung von Alkalien und Säuren scheint anzudeuten, dafs Cyanäthyl und Metacetonitryl derselbe Körper sind. Dieser Versuch ist im hohen Grade wichtig, denn er macht es wahrscheinlich, dafs die Klasse von Substanzen, die ich so eben erwähnt habe, als Cyanverbindungen angesehen werden müssen. Es ist klar, dafs sich dieselbe Betrachtungsweise auch auf das Cyanmethyl und das Cyanamyl, welches Balard vor Kurzem beschrieben hat, wird ausdehnen lassen. Die Umwandlung dieser Cyanide beziehungsweise in Essigsäure und Capronsäure, welche wir mit Recht erwarten dürfen, werden zeigen, dafs diese Verbindungen nichts anderes als die Nitryle der Essigsäure und Capronsäure sind, Verbindungen, welche bis jetzt noch nicht direct aus diesen Säuren dargestellt worden sind.

Die folgenden Versuche über die Einwirkung der Wärme auf cuminsaures Ammoniak wurden in der Hoffnung unternommen, einen Beitrag zu liefern zur Geschichte der Nitryle oder organischen Cyanide, wie dieselben richtiger benannt werden sollten.

Die zu meinen Versuchen verwendete Cuminsäure war durch Behandlung von Kümmelöl mit Kalihydrat erhalten worden. Um die Abwesenheit von Cymol zu sichern, wurde das rohe Kalisalz mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, die ausgeschiedene Säure in Ammoniak gelöst, nochmals mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure wurde alsdann in Ammoniak gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Schon die ersten Antheile, welche übergingen, obwohl vorzugsweise aus Wasser, Ammoniak, nebst etwas cuminsaurem Ammoniak bestehend, hatten dennoch ein opalisirendes Ansehen, welches die Gegenwart kleiner Mengen von Oel

andeutete. Als alle Flüssigkeit übergegangen war, zersetzte sich ein Theil des Salzes in Ammoniak und Cuminsäure, welche sich in prachtvollen Krystallplatten in dem Halse der Retorte ansetzten, gleichzeitig aber vollendete sich unter Wasserausscheidung eine andere Zerlegung, in Folge deren ein weifser krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Körper gebildet wurde, welchem ein farbloses Oel von aromatischem Geruche folgte. Obwohl nun diese Operation ziemlich einfach erscheint, so kann man doch nur durch Erfahrung dahin gelangen, die Temperatur so zu reguliren, dafs der eine oder der andere Körper hervorgebracht wird.

Cuminamid.

Da ich bei meinen ersten Versuchen Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Cuminsäure beobachtete, so dachte ich, die gewünschte Metamorphose könne vielleicht unter einem Druck stattfinden, welcher die Entwicklung des Ammoniaks verhindern würde. Ich brachte daher eine Quantität des Salzes in eine starke Glasröhre, welche zugeschmolzen und in einem Oelbade bis nahe zum Siedepunkte des Oeles erhitzt wurde. Die abgekühlte Masse war offenbar vollkommen geschmolzen gewesen, sie war hart und zeigte eine deutlich krystallinische Structur. Bei der Untersuchung erwiefs sich diese Masse unlöslich in kaltem Wasser und in Ammoniak, heifses Wasser löste sie auf, die Auflösung erstarrte beim Abkühlen zu einer Masse von Krystallen. Diefs Verhalten zeigte hinreichend, dafs eine völlige Umwandlung stattgefunden hatte, da das cuminsaure Ammoniak in kaltem Wasser leicht löslich ist. Um diese Umänderung genau kennen zu lernen, wurden die Krystalle in heifsem Wasser gelöst, dem zur Entfernung von möglicher Weise vorhandener Cuminsäure etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle wurden nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst, woraus sie beim Abkühlen in glänzenden weifsen

Krystallplatten wieder anschossen, welche dem Benzamid sehr ähnlich sahen. Sie wurden bei 100° getrocknet und auf die gewöhnliche Art analysirt.

I. 0,174 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,470 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

II. 0,248 Grm. Substanz gaben 0,670 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

III. Um den Stickstoff zu bestimmen : 0,670 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,390 Grm. Chlorplatinammoniaksalz *).

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,66	73,67	»
Wasserstoff	8,17	8,10	»
Stickstoff	»	»	8,50,

welche zu der Formel :

$$C_{20}\ H_{13}\ NO_2$$

führen, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht :

		Theorie		Mittel der Vers.
20	Aeq. Kohlenstoff	120	73,68	73,66
13	» Wasserstoff	13	7,99	8,13
1	» Stickstoff	14	8,52	8,50
2	» Sauerstoff	16	9,81	9,71
		163	100,00	100,00.

Zur Darstellung von gröfseren Quantitäten dieses Körpers würde die Anwendung zugeschmolzener Röhren sehr umständlich gewesen seyn, auch fand ich bald, dafs sich das Cuminamid leicht in einer Retorte darstellen liefs, in welcher das cuminsaure Ammoniak längere Zeit in halbflüssigem Zustande

*) Bei dieser Operation wurde eine grofse Menge eines ölartigen Körpers erzeugt, welcher auf der Chlorwasserstoffsäure schwamm. Offenbar nichts anderes als Cumol.

erhalten wurde. Analyse II. und III. wurden mit auf diese Weise gewonnenen Präparaten angestellt.

Das Cuminamid krystallisirt wie das Benzamid in zwei Formen, je nach dem Zustande der Flüssigkeit, aus welcher es anschiefst; schnell aus concentrirter Lösung krystallisirt, erhält man es in Gestalt von Tafeln, welche einen starken Glanz besitzen; aus verdünnter Lösung krystallisirt es nach längerer Zeit in langen undurchsichtigen Nadeln. Das Cuminamid löst sich in kaltem und heifsem Alkohol in jedem Verhältnifs, ebenso in Aether. Dieses neue Amid unterscheidet sich von vielen bis jetzt beschriebenen dadurch, dafs es der Einwirkung starker Alkalien und Säuren mit gröfserer Hartnäckigkeit widersteht. Aus der alkalischen Lösung krystallisirt es nach einiger Zeit in grofsen Tafeln. Langes anhaltendes Kochen mit Säuren und Alkalien ist kaum hinreichend, um die für die Amide charakteristische Umwandlung in Ammoniak und Säure hervorzubringen.

Cumonitryl.

Erhitzt man cuminsaures Ammoniak bis es vollkommen geschmolzen ist und erhält die Masse in heftigem Sieden, so gehen grofse Tropfen eines lichtgelblichen Oeles und Wasser über, welches offenbar von der Zersetzung des Salzes herrührt. Als dieses Oel aufhörte zu destilliren, wurde die Operation unterbrochen, das Oel mit der Pipette von dem Destillate abgenommen, die wässerige Flüssigkeit zurück in die erkaltete Retorte gegossen und der Procefs von Neuem begonnen. Durch fünf- bis sechsmalige Wiederholung dieser Operation wurde nahezu eine Unze dieses Oeles erhalten. Es wurde mit Ammoniak gewaschen, um Spuren von Cuminsäure, welche in dem Oele löslich ist, zu entfernen, dann zur Abscheidung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium digerirt. Nach einigen Tagen wurde es abgegossen und sorgfältig destillirt. Da die zuerst übergegangenen

Antheile möglicherweise Spuren von Wasser erhalten konnten, so wurde nur das mittlere Destillat zur Siedpunktbestimmung verwendet. Die Flüssigkeit siedete von Platindraht aus bei 239° C., bei welcher Temperatur der Thermometer stationär blieb, während eine Viertelunze des Oeles überging. Dieselbe Flüssigkeit wurde zur Analyse verwendet.

I. 0,212 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,644 Kohlensäure und 0,145 Grm. Wasser.

II. 0,225 Grm. gaben 0,6835 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser.

III. 0,244 Grm. mit Natronkalk erhitzt gaben 0,364 Chlorplatinammoniaksalz *).

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	82,82	82,84	»
Wasserstoff	7,59	7,95	»
Stickstoff	»	»	9,34,

welche zu der Formel :

$$C_{20}\ H_{11}\ N$$

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Mittel der Vers.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	82,76	82,83
11 »	Wasserstoff	11	7,58	7,77
1 »	Stickstoff	14	9,66	9,34
		145.		

Dieser Körper ist demnach Cumonitryl und steht zum cuminsauren Ammoniak in derselben Beziehung, wie das Cyan zu dem oxalsauren Ammoniak.

---

*) Prof. Fehling stiefs auf Schwierigkeiten bei der Stickstoffbestimmung des Benzoënitrils nach dieser Methode, indem sich Oeltropfen auf der Chlorwasserstoffsäure ansammelten. Beim Cumonitryl gab diese Methode sehr genaue Resultate. Es gingen auch Oeltropfen über, diese waren aber Cumol.

Das Cumonitryl stellt eine vollkommen klare farblose Flüssigkeit dar, welche das Licht in hohem Grade bricht; es besitzt einen sehr starken, aber angenehmen Geruch und brennenden Geschmack. Es löst sich, aber nur wenig in Wasser, welches davon milchig wird, es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es ist leichter als Wasser, sein specifisches Gewicht ist 0,765 bei 14° C. Sein Siedpunkt von Metall aus liegt bei 239° C. bei 0,7585 Barometerstand.

Da das Aequivalent der Cuminsäure 3 C_2 H_2 mehr enthält als das Aequivalent der Benzoësäure, so war es interessant, die Siedpunkte des Benzoënitryls und Cumonitryls zu vergleichen. Nach Fehling's Versuch liegt der Siedpunkt des ersteren bei 191° C.; wenn man hieraus nach der von H. Kopp angedeuteten Regel den Siedpunkt des Cumonitryls berechnet, so sollte er bei 191 + 3,19 = 248 liegen.

Dr. Fehling erwähnt jedoch nicht, dafs seine Flüssigkeit von Metall aus siedete, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der wahre Siedpunkt des Benzoënitryls etwas niedriger liegt. Der Dampf des Cumonitryls ist entzündlich und verbrennt mit einer glänzenden Flamme, welche sehr viel Kohle absetzt.

Die stärkste Salpetersäure hat nur wenig Wirkung auf diesen Körper, wenn man aber die Lösung in dieser Säure zum Siedpunkt erhitzt, so setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von (Nitro?) Cuminsäure ab.

Beim Erwärmen mit Kalium wurde das Cumonitryl dunkeler, indem sich offenbar ein anderes Oel bildete. Die mit Wasser behandelte Masse wurde nach der gewöhnlichen Weise auf *Cyan* geprüft, *es bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau.* Dieser Versuch spricht in hohem Grade für die Wahrscheinlichkeit von Kolbe's und Frankland's Ansicht über die Constitution der Nitryle.

Eine alkoholische Kalilösung hat sogleich keine Wirkung auf das Cumonitryl, nach mehreren Tagen aber erstarrte die

Flüssigkeit beim Uebergiefsen zu einer gelblichen Krystallmasse, einer Mischung weifser Krystalle und gelbgewordenen Oeles. Diese Krystalle hatten nach der Reinigung ganz das Ansehen des Cuminamids.

0,174 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,472 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff 73,62
Wasserstoff 7,91.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit der oben angeführten Analyse des Cuminamids.

Man sieht hieraus, dafs das Cumonitryl durch Behandlung mit Kali nicht, wie man erwarten sollte, in cuminsaures Ammoniak verwandelt wird, sondern nur in Cuminamid, indem statt 4 nur 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden.

$$\underbrace{C_{20}\ H_{11}\ N}_{\text{Cumonitryl.}} + 2\ HO = \underbrace{N\ H_2,\ C_{20}\ H_{11}\ O_2}_{\text{Cuminamid.}}$$

$$\underbrace{C_{20}\ H_{11}\ N}_{\text{Cumonitryl.}} + 4\ HO = \underbrace{N\ H_4\ O,\ C_{20}\ H_{11}\ O_3}_{\text{Cuminsaures Ammoniak.}}$$

Die Darstellung des Cuminamids auf dem bezeichneten Wege veranlafste mich, verschiedene Ammoniaksalze auf dieselbe Art zu behandeln. Benzoësaures Ammoniak lieferte kein Resultat; auch Prof. Fehling erwähnt in seiner Abhandlung über das Benzoënitryl, dafs der Rückstand in der Retorte fast ganz aus benzoësaurem Ammoniak bestand. Nitrobenzoësaures Ammoniak lieferte, wenn es längere Zeit geschmolzen, eine in kaltem Wasser und in kaltem Ammoniak unlösliche Substanz, welche aus heifsem Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

I. 0,222 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,410 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser.

II. 0,255 Grm. gaben 0,472 Grm. Kohlensäure und 0,087 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	50,36	50,43
Wasserstoff	4,00	3,78,

welche zu der Formel :

$$C_{14}\ H_6\ N_2\ O_6$$

leiten, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

			Theorie		Mittel der Vers.
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	50,60	50,39
6	„	Wasserstoff	6	3,62	3,98
2	„	Stickstoff	28	16,87	„
6	„	Sauerstoff	48	28,91	„
			166	100,00.	

Dieser Körper, dessen Darstellung indessen nicht immer gelingt, da das nitrobenzoësaure Ammoniak mitunter explodirt, ist demnach *Nitrobenzamid* und steht zu dem nitrobenzësauren Ammoniak in derselben Beziehung, wie Cuminamid zu cuminsaurem Ammoniak.

Eine Probe Chlorbenzoësäure, welche in dem Laboratorium für andere Zwecke dargestellt worden war, wurde ganz auf dieselbe Weise behandelt; sie lieferte gleichfalls einen in kaltem Wasser unlöslichen Körper, der aus siedendem Wasser in sehr langen Nadeln von grofser Schönheit anschofs. Da die Säure, welche ich angewendet hatte, verbraucht worden war, so stellte ich Chlorbenzoësäure nach dem von Stenhouse angegebenen Verfahren durch mehrtägiges Sieden von Benzoësäure mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali dar.

Nach der Reinigung gab die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

0,394 Grm. gaben 0,769 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

In Procenten :

	gefunden	Theorie
Kohlenstoff	53,22	53,61
Wasserstoff	3,22	3,25,

welche der Formel :

$$HO, C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} O_3$$

entsprechen.

Diese Säure liefs sich indessen nicht in Amid verwandeln. Statt leicht zu schmelzen, wie die früher behandelte Probe, schwärzte sie sich beim Erhitzen, indem Kohle abgeschieden wurde. Leider war die frühere Probe nicht analysirt worden, so dafs ich zweifelhaft bin, ob ich die Säure :

$$HO, C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_3$$

oder :

$$HO, C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_3$$

behandelt habe.

Die vorstehende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann ausgeführt, dem ich für Rath und Hülfe bei derselben zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Nachschrift.

Die schönen Versuche von Frankland und Kolbe, aus denen sich eine so innige Beziehung zwischen den Cyanüren, der Alkoholradicale und den sogenannten Nitrilen ergiebt — eine Beziehung, die in den Versuchen des Hrn. Field eine neue Bestätigung findet — veranlafste mich, die Darstellung verschie-

dener anderer Nitrile zu versuchen, um wo möglich aus diesen Verbindungen einige der bis jetzt fehlenden Alkohole zu erhalten. Die Darstellung dieser Verbindung durch directe Destillation der Ammoniaksalze gelang nicht; ich destillirte vergeblich essigsaures, buttersaures und valeriansaures Ammoniak. Ich erhielt aber Butyronitril und Valeronitril, welches letztere bereits von Schlieper dargestellt worden ist, indem ich die Dämpfe von Butyramid und Valeramid durch eine glühende, mit Kalk gefüllte Röhre leitete. Das zu diesen Versuchen verwendete Valeramid war bis jetzt nicht dargestellt worden; ich bereitete diesen Körper durch wochenlange Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf valeriansaures Aethyloxyd.

Das Butyronitril und Valeronitril liefern, wie das Cumonitril, mit Kalium behandelt, Cyankalium.

Die Bildung dieser Körper auf dem angedeuteten Wege erfolgt nur schwierig; die neuerdings von Dumas angegebene Entwässerung mittelst wasserfreier Phosphorsäure, ist auf jeden Fall vorzuziehen.

Ich habe diese Methode auf die Anilinsalze und Anilin angewendet und bin zu interessanten Resultaten gelangt. Das Oxanilid hat auf diese Weise einen Körper geliefert, der offenbar als ein mit dem Kohlenwasserstoff

$$C_{12}\ H_4$$

gepaartes Cyan angesehen werden mufs, und mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin.

A. W. H.

Ueber das Cumidin, eine neue organische Basis;
von *Eduard Chambers Nicholson.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Constitution der Körper, welche in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in so hohem Grade auf sich gezogen haben, sind vorzugsweise durch das Studium correspondirender Verbindungen aufgefunden worden. Unsere Kenntnifs von diesen Beziehungen ist noch sehr beschränkt und wir dürfen eine Erweiterung derselben nur durch sorgfältige Untersuchungen vieler Glieder von analogen Körperfamilien erwarten. Die Abhängigkeit der Siedetemperatur einer Flüssigkeit von der Vermehrung oder Verminderung der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente, welche uns die schönen Unterschungen von H. Kopp gelehrt haben, können wir nur dadurch weiter verfolgen, dafs wir uns mit der Darstellung und den Eigenschaften correspondirender Verbindungen beschäftigen. — Es war unter diesem Gesichtspunkte, dafs Dr. Hofmann in seinem Laboratorium eine Untersuchung über die Abkömmlinge der Cuminsäure veranlafste, eines Körpers, in dem die Untersuchungen von Gerhardt und Cahours ein vollkommenes Analogon der Benzoësäure kennen gelehrt hatten, welche letztere Säure bis jetzt genauer als jede andere studirt ist.

Als einen Theil dieser Untersuchung, von der bereits mehrere der Gesellschaft vorgetragen wurden, hatte ich das Studium der Zersetzungsproducte des Cumols übernommen, der Körper, welche dem Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Azobenzol, Anilin und Nitralinin entsprechen. Keiner dieser Körper war bekannt, als ich meine Versuche begann; vor Kurzem aber hat Cahours in einer Untersuchung über die gleichzeitige Einwirkung von

Salpetersäure und Schwefelsäure auf organische Körper eine Untersuchung ähnlicher Art angekündigt. Cahours giebt in dieser Untersuchung die Formeln :

$$C_{18} \left\} \begin{matrix} H_{11} \\ NO_4 \end{matrix} \right\{$$

und

$$C_{18} \left\}2 \begin{matrix} NO_4 \\ H_{10} \end{matrix} \right\{$$

für das Nitrocumol und das Dinitricumol, auch erwähnt er kurz, dafs sich diese Körper durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Basen verwandeln lassen.

In Folge dieser Ankündigung habe ich die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes aufgegeben und begnüge mich hier die Resultate anzuführen, welche ich bei der Untersuchung des Körpers erhalten habe, der in der Cumolreihe dem Anilin in der Benzolreihe entspricht.

Darstellung des Cumidins.

Die Darstellung dieser Base gleicht vollkommen der Bereitung des Anilins aus dem Benzol.

Cumol wurde in rauchender Salpetersäure vollständig aufgelöst. Hierbei erhitzt sich die Mischung und rothe Dämpfe werden reichlich entwickelt. Auf Zusatz von Wasser schlägt sich das Nitrocumol als schweres Oel nieder. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers wurde zuerst mit Ammoniakgas, alsdann mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt. Als nach Verlauf einiger Tage unter Abscheidung von viel Schwefel der Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure verschwunden war, wurde dieselbe Operation wiederholt und die gesättigte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wodurch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs beschleunigt wird. Diese Behandlung wurde fortgesetzt, bis alles Nitrocumol verschwunden war. Nach Entfernung von Alkohol und Schwefelammonium durch die letzte Destillation wurde der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst, von einer

kleinen Menge Schwefel abfiltrirt und die Lösung so weit abgedampft, bis sie beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte.

Diese Krystalle stellten das chlorwasserstoffsaure Salz der Base dar, welche das Anilin und Toluidin in der Cumolreihe repräsentirt und für welche ich den Namen Cumidin vorschlage. Durch die Einwirkung von Kali auf die siedende wässerige Lösung dieses Salzes schied sich die Base sogleich in öligen Tropfen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schichte sammelten. Die Reinigung der Base war sehr einfach. Das Destillat wurde mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übersättigt und zur Trockene verdampft, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und mit Blutkohle behandelt. Beim Abkühlen schofs das Oxalat in farblosen Platten von vollkommener Reinheit aus. Die Lösung des Salzes wurde aufs neue mit Kali zersetzt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelte Oelschichte mit der Pipette abgenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und rasch destillirt, lieferte die Base vollkommen rein.

Zusammensetzung des Cumidins.

Die völlige Analogie dieses Körpers in Bildungsweise und Eigenschaften mit Anilin und Toluidin liefs über dessen Zusammensetzung keinen Zweifel. Nichts destoweniger habe ich den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Base durch Verbrennung ermittelt.

I. 0,2017 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5902 Grm. Kohlensäure und 0,1755 Grm. Wasser.

II. 0,4944 Grm. Substanz, in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, lieferten 45 C.C. feuchten Stickstoff. Bar. 768,9 Millim. Therm. 18° C.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	79,82	»
Wasserstoff	9,66	»
Stickstoff	»	10,67,

welche genau mit der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N$$

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

				Theorie	gefunden
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	80,00	79,82
13	»	Wasserstoff	13	9,63	9,66
1	„	Stickstoff	14	10,37	10,67
1	»	Cumidin	135	100,00	100,15.

Um das Atomgewicht der Base zu controliren, analysirte ich das Platinsalz. In zwei Bestimmungen, die ich weiter unten erwähnen werde, erhielt ich 28,85 und 28,93 pC. Platin, welche zu Atomgewichten führen, die mit dem berechneten zusammenfallen :

	Versuchszahlen	Mittel	Theorie
I.	135,82	135,32	135,0
II.	134,82		

Die Bildung des Cumidins aus dem Nitrocumol ist der des Anilins und Toluidins aus dem Nitrobenzol und Nitrotoluol analog.

$$\underbrace{C_{18}\ H_{11}\ NO_4}_{\text{Nitrocumol.}} + 6\ HS = \underbrace{C_{18}\ H_{13}\ N}_{\text{Cumidin.}} + 4\ HO + 6\ S$$

Eigenschaften des Cumidins.

Die Base wird, wie bereits erwähnt, in Gestalt eines blafsgelben Oels erhalten, welches das Licht stark bricht und zerstreut; sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt sie zu einer Masse von viereckigen Tafeln, welche sich schnell wieder verflüssigen, wenn die Temperatur steigt. Ein einziges Mal, im verflossenen Winter, erhielt ich dieselbe in

schönen quadratischen Tafeln von derselben Beschaffenheit wie die, welche sich in der Kältemischung bilden und die bis zum Augenblick fest geblieben sind. Es ist bekannt, dafs auch Toluidin und Naphtalidin bisweilen lange flüssig bleiben.

Cumidin ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelwasserstoff und den fetten Oelen. Auch Wasser löst eine kleine Menge davon auf. Die Base reagirt nicht auf geröthetes Lackmus- oder Curcumapapier. Sie verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur langsam; auf Papier bleibt ein öliger Fleck, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Das specifische Gewicht dieses Körpers ist 0,9526.

Ich war in hohem Grade gespannt, den Siedepunkt des Cumidins zu erfahren. In zwei Versuchen, welche mit verschiedenen Proben angestellt wurden, siedete die Flüssigkeit von der Platinspirale aus bei 225° C. (Barometerstand 761,1 Millim.). Der Thermometer blieb stationär, während etwa eine Unze Cumidin überdestillirte.

Vergleicht man dieses Resultat mit der Zahl, welche sich aus H. Kopp's empyrischer Regel ergiebt, so stellt sich eine merkliche Abweichung hervor.

Wenn man als Ausgangspunkt das Anilin wählt, dessen Siedepunkt neuerdings wiederholt von Dr. Hofmann untersucht worden ist, so erhält man für die zwischen Anilin und Cumidin liegende Basenreihe die folgenden berechneten Siedepunkte :

	Theorie	Versuch	Beobachtet von
Anilin	182	182	Hofmann
Toluidin	201	198	Muspratt u. Hofmann
Unbekannt	220	»	
Cumidin	239	225	Nicholson.

Frisch destillirtes Cumidin ist beinahe farblos, allein wenige Minuten der Luft ausgesetzt, ändert es schnell seine Farbe; es wird gelb und endlich dunkelroth. Dieser Farbenwechsel erfolgt noch schneller bei höherer Temperatur. Der Dampf der

Base ist entzündlich und verbrennt mit gelber, stark rufsender Flamme.

Das Cumidin hat mit Anilin und Toluidin die gemeinsame Eigenschaft, Fichtenholz intensiv zu färben, allein es zeigt nicht die schöne Reaction mit unterschwefligsaurem Kalk, welche das Anilin charakterisirt.

Die basischen Eigenschaften dieses Körpers, obwohl schwach, lassen sich doch in seinem Verhalten zu den Salzen schwach basischer Metalloxyde leicht erkennen. Die wässerige Lösung schlägt aus einer Auflösung von Eisenchlorid Eisenoxydhydrat nieder. Zinksalze aber und Thonerdesalze werden nicht gefällt.

Verbindungen des Cumidins.

Seinen basischen Charakter beweist das Cumidin besonders in der aufserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher es krystallinische Verbindungen mit Säuren liefert, ein Verhalten, welches diesen Körper ebenfalls dem Anilin und Toluidin sehr nahe stellt. Alle Cumidinsalze, die Doppelsalze mit einigen metallischen Chloriden ausgenommen, sind, frisch dargestellt, farblos, einige indessen nehmen, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt, oder bei hoher Temperatur getrocknet werden, eine röthliche Farbe an. Sie sind löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol. Die Lösungen dieser Salze werden durch die Alkalien zersetzt, wodurch sich die Base aus concentrirter Lösung in dunkelen Oeltropfen, aus verdünnter als Gerinsel ausscheidet. Die Cumidinsalze haben eine saure Reaction und sind wasserfrei, wie die Anilinsalze.

Schwefelsaures Cumidin.

Ich erhielt diefs Salz, indem ich die Base in siedender verdünnter Schwefelsäure auflöste. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zur Krystallmasse. Mit Thierkohle aus wässeriger Lösung umkrystallisirt, war das Salz vollkommen rein.

Es ist nur wenig in Wasser löslich, viel leichter in Alkohol; es ist geruchlos, hat aber einen unangenehmen bitteren Geschmack. Bei 100° wird der Geruch der Base bemerkbar, während das Salz eine röthliche Farbe annimmt. Im Uebrigen erleidet es aber keine Veränderung.

I. 0,2357 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5070 Grm. Kohlensäure und 0,1687 Grm. Wasser.

II. 0,2994 Grm., mit Chlorbarium niedergeschlagen, lieferten 0,1902 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	58,66	"
Wasserstoff	7,94	"
Schwefelsäure	"	21,77,

welche zu der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N,\ H\ SO_4$$

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

			Theorie	gefunden
18 "	Kohlenstoff	108	58,70	58,66
14 "	Wasserstoff	14	7,60	7,94
1 "	Stickstoff	14	7,61	"
1 "	Sauerstoff	8	4,35	"
1 "	Schwefelsäure	40	21,74	21,77
1	Aeq. schwefelsaures Cumidin	184	100,00.	

Salpetersaures Cumidin.

Einfach durch Auflösung von Cumidin in verdünnter Salpetersäure dargestellt. Beim Abkühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen Krystallnadeln, welche, wenn die Säure nicht zu concentrirt ist, vollkommen farblos sind. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und wird bei 100° nicht zersetzt.

0,3231 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,2145 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	54,5
Wasserstoff	7,37,

welche zu der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N,\ H\ N\ O_6$$

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

			Theorie	gefunden
18	Aeq. Kohlenstoff	108	54,54	54,52
14	„ Wasserstoff	14	7,07	7,37
2	„ Stickstoff	28	14,15	„
6	„ Sauerstoff	48	24,24	„
1	„ salpetersaures Cumidin	198	100,00.	

Chlorwasserstoffsaures Cumidin.

Die Base verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Chlorwasserstoffsäure. Durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol wird das Salz in grofsen, wohlausgebildeten, farblosen und geruchlosen Prismen erhalten. Feucht der Luft ausgesetzt, nehmen die Krystalle eine röthliche Farbe an. Das Salz wird bei 100° nicht verändert, bei hoher Temperatur aber schmilzt es und sublimirt.

I. 0,1810 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,4178 Grm. Kohlensäure und 0,1360 Grm. Wasser.

II. 0,3903 Grm., mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, lieferten 0,3267 Grm. Chlorsilber.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	62,94	„
Wasserstoff	8,34	„
Chlor	„	20,67,

welche mit der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N,\ H\ Cl$$

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

				Theorie	gefunden
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	62,97	62,94
14	„	Wasserstoff	14	8,17	8,34
1	„	Stickstoff	14	8,17	„
1	„	Chlor	35,5	20,69	20,67
1	„	chlorwasserstoffs. Cumidin	171,5	100,00.	

Cumidin und Platinchlorid.

Diese schöne Doppelverbindung bildet sich, wenn die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes warm mit einem Ueberschufs von Platinchlorid versetzt wird. Bei Abkühlung schiefsen lange gelbe Nadeln an, welche durch Waschen mit wenig Wasser rein erhalten werden. Siedendes Wasser zerlegt dieses Salz. Sein Verhalten zu Alkohol ist eigenthümlich. Wenige Tropfen zu einer grofsen Menge des Platinsalzes gesetzt, lösen es auf. Nach einiger Zeit scheidet es sich wieder in Gestalt dunkelrother Oeltropfen, welche nach dem Verdampfen des Alkohols zu einer Krystallmasse von prachtvoller orangegelber Farbe erstarren. Bei 100° wird die Verbindung dunkler, verändert sich aber weiter nicht. Bei hoher Temperatur wird es unter Entwickelung von chlorwasserstoffsaurem Cumidin und Zurücklassung metallischen Platins zerstört.

I. 0,3468 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,3985 Grm. Kohlensäure und 0,1400 Grm. Wasser.

II. 0,4793 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,1383 Grm. Platin.

III. 0,4967 Grm. lieferten 0,1437 Grm. Platin.

In Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,33	»	»
Wasserstoff	4,48	»	»
Platin	»	28,85	28,93,

welche zu der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N,\ H\ Cl + Pt\ Cl_2,$$

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

			Theorie	gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	31,65	31,33
14 »	Wasserstoff	14	4,12	4,48
1 »	Stickstoff	14	4,12	»
3 „	Chlor	106,5	21,21	»
1 »	Platin	98,68	28,90	28,89
		341,18	100,00.	

Die übrigen Salze des Cumidins habe ich nicht näher untersucht. Ich will nur bemerken, dafs bromwasserstoffsaures, jodwasserstoffsaures, fluorwasserstoffsaures, phosphorsaures, oxalsaures, essigsaures und weinsaures Cumidin mit Leichtigkeit krystallisiren.

Mit Oxalsäure bildet die Base ein neutrales und ein saures Salz. Es gelang mir nicht beide vollkommen zu trennen. Mehrere Verbrennungen zeigten mir, dafs ich Gemenge beider in Händen hatte.

Das jodwasserstoffsaure Salz scheint das löslichste aller Cumidinsalze zu seyn.

Aufser den einfachen Salzen habe ich noch einige Doppelverbindungen beobachtet.

Cumidin bildet mit Palladiumchlorid ein Doppelsalz, welches sich dem äufseren Anscheine nach nicht von der Platinverbindung unterscheiden läfst.

Eine alkoholische Cumidinlösung wird von Goldchlorid violet gefällt; der Niederschlag, der eine noch dunklere Farbe hat, als Ferrocyankupfer, löst sich in mehr Alkohol mit violetter Farbe.

Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid fällen aus alko-

holischer Cumidinlösung weifse krystallinische Niederschläge, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Salpetersaures Silberoxyd lieferte eine in langen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt einen schön grünen Niederschlag.

Zersetzungsproducte des Cumidins.

Die grofse Anzahl von Veränderungen, welche das Kümmelöl vor seiner Verwandelung in Cumidin zu erleiden hat — Behandlung mit Kalihydrat zur Entfernung des Cymols und zur Umwandelung des Cuminols in Cuminsäure — Destillation der Säure mit Kalk zur Erzeugung des Cumols — Ueberführung des Cumols in Nitrocumol mittelst Salpetersäure und Reduction des Nitrocumols durch Schwefelwasserstoffsäure — macht die Darstellung des Cumidins in einiger Quantität zu einer langwierigen und mühsamen Arbeit. Ich konnte defshalb bis jetzt nur einige flüchtige Versuche über die Zersetzungsproducte dieses Körpers darstellen.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidindampf in Cyankalium.

Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit prachtvoller Purpurfarbe, auf Wasserzusatz schlägt sich eine flockige Materie nieder, welche den Character einer Säure zu besitzen scheint.

Trockene Chromsäure wirkt heftig auf Cumidin ein, das Gemisch erhitzt sich, aber es entflammt sich nicht, wie beim Anilin.

Behandelt man Cumidin mit Brom, so erfolgt eine heftige Reaction und das Oel wird unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure in eine ganz feste Masse verwandelt, welche in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether ist, und aus Alkohol in langen weifsen Nadeln krystallisirt. Die grofse Analogie in Eigenschaften und Bildungs-

weise mit dem Tribromanilin machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs wir diesen Körper als Tribromocumidin

$$C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

anzusehen haben.

Eine Mischung reinen chlorsauren Kali's und Chlorwasserstoffsäure greift das Cumidin heftig an, die Base verwandelt sich in eine braune zähe Masse, welche in hohem Grade den Geruch der Chlorophenissäure besitzt. Durch Behandlung mit Alkohol löst sich die zähe Masse und es bleibt ein krystallinischer Körper zurück, welcher dem Chloranil in jeder Beziehung gleicht. Anilin auf gleiche Weise behandelt, geht wie bekannt in Chlorophenissäure und Chloranil über. Ob nun die aus dem Cumidin erhaltenen Körper wirklich Chlorophenissäure und Chloranil sind, oder die correspondirenden Verbindungen der Cumolreihe, hoffe ich durch eine spätere Untersuchung festzustellen.

Das Cumidin liefert auch die den Amiden und Aniliden entsprechende Klasse von Verbindungen.

In einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd verwandelt sich die Base sogleich unter Wärmeentwickelung in eine Krystallmasse, welche aus Alkohol in langen, dem salpetersauren Kali ähnlichen Nadeln anschiefst.

Aus einer Lösung von Cumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoffsäure. Wasser schlägt aus dieser Lösung nach langer Zeit ein öliges Liquidum nieder, welches alsbald zu einer festen Masse erstarrt, die aus Alkohol gleichfalls in langen Nadeln krystallisirt.

Diese beiden Verbindungen sind offenbar Carbocumidid und Sulphocarbocumidid und entsprechen den vor einiger Zeit von Dr. Hofmann beschriebenen Anilinverbindnngen.

Destillirt man oxalsaures Cumidin, so geht eine schwach krystallinische Masse über, welche sich nur wenig in Alkohol löst und sich in jeder Beziehung wie Oxicumidid verhält.



Ich habe diese Körper noch nicht analysirt, allein es unterliegt keinem Zweifel, dafs sie nach den folgenden Formeln zusammengesetzt sind :

Carbocumidid	$C_{18}\ H_{12}\ N\ CO$
Sulphocarbocumidid	$C_{18}\ H_{12}\ N\ CS$
Oxicumidid	$C_{18}\ H_{12}\ N\ C_2\ O_2$.

In ihrer Abhandluug über das Toluidin haben die Herren Muspratt und Hofmann gezeigt, dafs die Bildung des Azobenzols durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Kali auf Nitrobenzol stets von einer reichlichen Erzeugung von Anilin begeitet ist. Ich war begierig zu erfahren, ob das Nitrocumol dieselbe Metamorphose erleidet.

Die Bildung dieser Körper, welcher indessen wahrscheinlich von der anderer begleitet, kann durch folgende Endgleichung dargestellt werden:

$$\underbrace{2\ (C_{18}\ H_{11}\ NO_4)}_{\text{Nitrocumol}} + \underbrace{C_4\ H_5\ O,\ HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{18}\ H_{13}\ N}_{\text{Cumidin}} + \underbrace{C_{18}\ H_{11}\ N}_{\text{Azocumol}}$$

$$+ \underbrace{2\ (HO,\ C_2\ O_3)}_{\text{Oxalsäure.}} + 2\ HO$$

Die vorstehenden Versuche wurden unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann in dessen Laboratorium ausgeführt.

Bemerkungen zu einigen Einwürfen gegen mehrere Ansichten über die chemisch-geologischen Erscheinungen in Island;

von *R. Bunsen.*

Prof. v. Waltershausen hat in seiner eben so interessanten als an geologischen Beobachtungen reichen physisch-

geographischen Skizze von Island, die als ein besonderer Abdruck aus den Göttinger Studien 1847 erschienen ist, mehrere Resultate meiner Arbeiten über den innern Zusammenhang der vulkanischen Erscheinungen Islands *) zum Gegenstande von Discussionen gemacht, die mir im Interesse der Wissenschaft eine weitere Besprechung wünschenswerth erscheinen lassen.

So sehr ich auch das dankenswerthe Bestreben anerkenne, mit dem derselbe bemüht gewesen ist, die Ergebnisse meiner Untersuchungen aus dem Vorrathe seiner geognostischen Beobachtungen mit neuen Beispielen zu bereichern, so glaube ich demungeachtet im Interesse der Sache es nicht unterlassen zu dürfen, auf *diejenigen* in der erwähnten Abhandlung meines Freundes enthaltenen Bedenken näher einzugehen, deren Erledigung ich dem weitern Verlaufe meiner Experimentaluntersuchungen *allein* nicht anheimgeben zu dürfen glaube.

Die Palagonitsubstanz, deren merkwürdige Beziehungen zu den vulkanischen Erscheinungen ich auf empirischem Wege darzulegen versucht habe, hat den Ausgangspunkt aller meiner Untersuchungen gebildet. Wenn ich dabei weder die von Merklein **) als zweifelhaft hingestellte Formel dieses Fossils, noch die Palagonithypothese v. Waltershausen's ***)

---

*) Diese Annal. Bd. LXI S. 265 und Bd. LXII S. 1.

**) Waltershausen führt in seiner Schrift S. 84 nur meine, nicht Merkleins Formel an, und fährt dann fort : „Eine ähnliche Formel leitete Merklein aus dem allerdings verunreinigten Basalttuff von Militello ab.“ Beide Formeln heißen :

$$\dot{R}_3\ \dddot{Si}_2 + 2\ \dddot{R}\dddot{Si} + 9\ \dot{H} \text{ (meine Formel)}$$

$$\dddot{R}_3\ \dddot{Si}_4 + 8\ \dot{H} \text{ (Merkleins Formel.)}$$

***) Derselbe bemerkt S. 87 der Skizze : Meine Ansicht über die Bildung des Palagonits ist vielleicht nicht so werthlos, als sie diesem oder jenem erscheinen möchte, und verdiente wohl eine nähere Prüfung, ehe man sie verwürfe; sollte sie sich jedoch demnächst als nicht haltbar erweisen, und sollte man für sie etwas Besseres an ihre Stelle zu setzen wissen, so werde ich mein Ohr der Stimme der Wahrheit nicht verschließen.

ohne vorgängige experimentelle Prüfung angenommen habe, so liegt der einzige Grund davon in einem Principe, das mich bei allen meinen Arbeiten leitet — in dem Principe, keiner Ansicht zu huldigen, die eines Beweises, wie ihn die neuere Naturwissenschaft zu geben vermag, entbehrt. Auch gegenwärtig beklage ich es nicht, diesem Grundsatze treu geblieben zu seyn.

v. Waltershausen's Hypothese ist nicht die einzige, welche zur Erklärung der Palagonitbildung aufgestellt worden ist. Darwin*) hat in den Jahren 1832—1836, also zwei Jahre bevor v. Waltershausen den Palagonit am Aetna auffand, das reinste Fossil dieser Art, welches jemals beobachtet worden, im Galapagos Archipelagus zuerst entdeckt, genau petrographisch charakterisirt, als eine besondere Kratere zusammensetzende Gebirgsart beschrieben, und eine Hypothese über dessen Bildung aufgestellt. Jetzt, wo ich auf dem Wege des Versuchs jeden Zweifel über die Bildungsweise dieses merkwürdigen Fossils beseitigt zu haben glaube **), wo ich dasselbe mit allen seinen mineralogischen und chemischen Eigenschaften dargestellt, wo ich aus Darwin's auf den Cap Verde Inseln angestellten Beobachtungen, deren Mittheilung ich seiner Güte verdanke, nachzuweisen vermag, dafs diese Bildung dort unter denselben Einflüssen vor sich gegangen ist, die auch bei der künstlichen Darstellung erforderlich sind — jetzt erst bin ich im Stande mich darüber auszusprechen, dafs die von v. Waltershausen aufgestellte Hypothese nicht die richtige seyn *kann*, und dafs dasjenige, was Darwin mit echt wissenschaftlicher Zurückhaltung als eine einfache Frage, als eine der Bestätigung bedürfende Hypothese nur beiläufig hinwirft, gegenwärtig als

*) Dessen Volc. Isl. S. 98.

**) Meine Abhandlung über die Bildung und Verbreitung der Palagonitformation, die bereits am 20. August d. J. der Marburger naturforschenden Gesellschaft mitgetheilt worden, wird demnächst in unverändertem Abdruck in diesen Annalen erscheinen.

eine thatsächlich erwiesene Wahrheit angesehen werden darf. Ich bin weit entfernt, geologische Hypothesen zu verdammen, eben weil es Hypothesen sind. Sie haben gewifs ihre Berechtigung, ja ihren grofsen Werth, und ich verschmähe es nie, mich ihrer zu bedienen, wofern sie nur den wahrscheinlichsten Ausdruck gegebener Erscheinungen in sich schliefsen, d. h. einen Ausdruck, der keinen wahrscheinlichern neben sich duldet. Ich sage diefs nicht, um das Festhalten meines Freundes an seiner Palagonithypothese zu tadeln. Er kann gewifs die subjective Berechtigung dazu für sich in Anspruch nehmen, eben so gewifs als es seinem Freunde, der von einem andern Standpunkte aus nach Wahrheit forschte, unbenommen bleiben mufste, weder seinen, noch Darwin's Ansichten zu folgen, bevor es ihm möglich wurde, sich für die des letztern zu entscheiden. Ich sage diefs vielmehr mit Beziehung auf die Zweifel und Bedenken, welche gegen meine Ansicht über den organischen Ursprung des Heklasalmiaks S. 115 und 116 der Skizze ausgesprochen sind. Es wird daselbst nicht nur meine Deduction über die organische Entstehungsweise dieses Salzes verworfen, sondern auch meiner Behauptung, dafs der Lavastrom irgend über Wiesenland geflossen sey, mit einer Bestimmtheit widersprochen, die keinen Zweifel mehr an der Unrichtigkeit meiner Beobachtung zuzulassen scheint. v. Waltershausen weifs es zwar, dafs ich den gröfsten Theil der Zeit meines Aufenthalts am Hekla dem Studium der dortigen Fumarolen gewidmet habe, dieselbe Zeit, die er zum gröfsten Theil der schwierigen Aufgabe einer trigonometrischen Vermessung zugewandt hat; er wird an den blutigen Spuren meiner Hände mehr als einmal die Anstrengungen haben ermessen können, mit denen ich die Grenze der verschiedenen Fumarolen in den scharfkantigen Trümmermassen und Schlackenhaufen der Lava verfolgt habe; er weifs, dafs ich mitten zwischen diesen Dampfquellen mich mit den mühsamsten Experimentaluntersu-

chungen beschäftigt habe; er weifs, dafs ich diese Untersuchungen über die Fumarolen des Kraterrückens hinaus bis in den tiefsten der neuen Heklakrater hinab verfolgt habe, jenen Krater, dessen Boden und dessen tiefere Fumarolenfelder nur Hrn. Descloizeaux und mir zu betreten vergönnt war; er hat es gewifs nicht vergessen, wie wir die Freude hatten, gerade nach Beendigung meiner Arbeiten über die Sublimationserscheinungen und Gasemanationen der Kraterspalten hoch am Hekla unter der Schneegrenze zusammenzutrafen, damals als einer jener gewaltigen Stauborkane das Zelt über unsern Köpfen zusammenbrach und uns zur schleunigen Heimkehr nöthigte; er weifs es daher, dafs ich diesen Erscheinungen die gröfste Aufmerksamkeit zollte, allein seine eigenen Erfahrungen widersprechen auf das Bestimmteste den Ergebnissen meiner Untersuchungen.

„Die Salmiakbildung am Hekla, heifst es S. 115, wird von »Bunsen dadurch erklärt, dafs die neue Lava in den niederen »Gegenden Wiesengründe überdeckt, und aus der Zerstörung „der Pflanzenstoffe das hier in Frage kommende Ammoniak er„zeugt habe. *Selbst wenn es sich herausstellen sollte*, dafs „der Salmiak nur in den tiefern Gegenden des Lavastroms ge„funden würde, möchte ich doch jener Ansicht über die Bildung »dieses Salzes, die sich nicht wohl mit den Erscheinungen an„derer Vulkane in Einklang bringen läfst, [nicht?] beitreten. „Meinen Erfahrungen gemäfs hat die Bildung des vulkanischen „Salmiaks nichts direct mit der organischen Schöpfung zu thun, »wohl aber mit der chemischen Zusammensetzung der Atmo»sphäre, der ein gewisser, wenn auch sehr geringer Ammo„niakgehalt kaum abgesprochen werden kann. Während ich am »Hekla mit Anfertigung einer Karte beschäftigt war, bot sich »mir mehrere Tage hindurch die Gelegenheit dar, *die Grenze »der neuen Lava auf das Genaueste zu besichtigen.* Bei diesen »Arbeiten bin ich zu der bestimmten Ansicht gelangt, dafs sich der „vorige Lavastrom *nicht über Wiesengründe*, sondern sich durch

„eine schauerliche Wüste verbreitet, in der kein Halm, kein »Pflänzchen hervorkeimt, durch eine Gegend, wo die anorga- »nische Schöpfung dem Aufkommen der Thier- und Pflanzen- »welt feindlich entgegentritt.“

Ich habe das atmosphärische Ammoniak *) als die Ursache bezeichnet, welche bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure da die Salmiakbildung bedinge, wo organische Reste fehlen. Wenn daher v. Waltershausen dieser meiner Erklärung seine Beistimmung nicht versagt **) und sie mit neuen Beispielen belegt, so mufs es gewifs Jedem unverständlich bleiben, wie es einige Zeilen früher heifsen kann, der organische Ursprung des Salmiaks lasse sich nicht wohl mit den Erscheinungen anderer Vulkane in Einklang bringen.

Es kann unzählige Quellen der vulkanischen Salmiakbildung geben — und aller Erdboden, selbst der dürrste Wüstensand, enthält Ammoniak — ohne dafs defshalb der organische Ursprung dieser Substanz, wo er sich nachweisen läfst, geleugnet werden könnte.

Unzweifelhafte Versuche beweisen, dafs der Stickstoffgehalt der Pflanzen und Pflanzenreste bei der trocknen Destillation in der Form von Ammoniak entweicht. Wer an dieser Thatsache zweifeln könnte, darf nur Braunkohlen, Steinkohlen ***), Torf, oder ein Stück Rasen der trocknen Destillation unterwerfen, um sich von der reichlichen Menge des gebildeten kohlensauren Ammoniaks zu überzeugen.

Wird daher eine Wiesenfläche von einem Lavastrom überfluthet, so *mufs* der Stickstoff aus der Pflanzendecke als kohlen-

---

*) Diese Annal. Bd. LXII S. 8.

**) Skizze S. 117.

***) Vergl. Mein und Plaifairs Report on the gases evolved from iron furnaces in den Memoirs of the British Association for the Advancement of Science. 1845.

saures Ammoniak frei werden; so *mufs* dieses Salz unter der Decke des glühend flüssigen Gesteins in die tiefern feuchten Erdschichten eindringen; so *mufs* es unter dem leicht erweislichen Einflusse der Chlorwasserstoffsäure in Salmiak übergehen, der sich in den tiefern, nicht von der Feuergluth erreichten Erdschichten im Wasser lösen kann. Wie diese Lösung, wo sie auch immer von der inneren Gluth des Lavastroms in Dampf verwandelt werden mag, nicht Salmiakdämpfe geben sollte, ist schwer zu begreifen.

Auch wird mein Freund gewifs nicht der Ansicht seyn, dafs eine Thatsache, welche keine Hypothese, sondern der Ausdruck einer erwiesenen Naturnothwendigkeit ist, einen Zweifel zulassen könnte. Allein er stellt das gesammte, von mir mit besonderer Sorgfalt erforschte Factum einer lavaüberflutheten Grasvegetation mit den bestimmtesten Worten in Abrede. Sehen wir daher, in wie weit die Bestimmtheit dieser Verneinung mit der Umsicht der Beobachtungen im Einklange steht, auf die sie sich stützt.

Hr. Descloizeaux, in dessen Gesellschaft ich den neuen Lavastrom von seinem Beginn an wiederholt verfolgt habe, sagt in seinem Bericht über eine unserer Excursionen *) :

„Dans notre course à travers le grand courant de lave, „nous avons eu l'occasion d'observer un fait assez curieux. Une „petite colline de tuf et de phonolite à été enveloppée par la „lave sur une épaisseur de 10 à 15 m. Cette colline présente „un sommet de 50 m. de haut environ, *couvert de verdure* qui „s'élève au-dessus d'une petite crête de 30 à 33 m. de hauteur."

Wir haben hier also einen mit Rasen bedeckten — und Descloizeaux hat es nicht für nöthig gehalten hinzuzusetzen — mit vereinzeltem Birkengestrüpp besetzten Hügel, mitten aus der Lava hervorragend und von dieser umfluthet.

*) Journ. de l'Oise. Oct. 24 1846

Weiter oberhalb dieses Punctes war es, wo ich die Grenze der Salmiaksublimationen annehmen zu dürfen glaubte. Wie richtig ich beobachtete, wie richtig ich schlofs, beweist der ausführliche Bericht über den Verlauf der letzten Eruptionskatastrophe am Hekla, der den glaubwürdigsten Angaben von Augenzeugen entnommen ist. Es heifst dort im Isländischen Text *):

„9da Sept. ridhum vidh Asmundur prófastur Jónsson í Odda, „G. Einarsen cand. phil. á Selalæk, Loptur hreppstjóri Loptsson „á Kaldbak og 2 menn adhrir, greindir og adhgætnir, upp adh „Heklu adh vestanverdhu, til adh skodha adhfarir hennar, og „einkanlega eldhraun thadh hidh ny'ja, er vidh höfdhum sèdh „úr henni koma. Ridhum vidh austanvert vidh Næfurholt, inn „hjá Melfelli, og komum, lángt fyrir innan og austan thadh, adh „thví ny'ja hrauni. Var thadh mikidh faridh adh storkna adhofan „thví thá var nokkurt hlè á eldflódhinu ofan úr fjallinu, en „allstadhar sá í eldsglódhina inní, ámilli steinanna. Brúnin á „hrauni thessu allt um kríng var víst yfir 20 álnir à hædh; „sagdhi fylgdharmadhur okkar, er var frá Næfurholti og thess„vegna nákunnugur, adh thar sem haunidh lægi nú hefdhi ádhur „veridh djúp lág edhur dalverpi, og væri thví haunidh víst eins „thykkt fyrir nedhan thann grundvöll, er vidh stódhum á undir „brúninni, einsog fyrir ofan hann; vorum vidh thví vissir um, „adh thykkt edhur headh thessa hrauns var tíl jafnadhar 40 til „50 álna, og stærdh thess fullar 2 mílur danskar ummáls, *thadh „hafdhi ekkert graslendi af takidh, nema dálitla flöt, er var í „adhurnefndu dalverpi og var kölludh Afángaflöt.*"

Hier haben wir also aufser dem ehrwürdigen Probst Asmundur und dem Bezirksvorsteher Loptur noch drei glaubwürdige Zeugen, welche aussagen, dafs die Lava östlich vom Mellfell, jenem auch von mir und Hrn. Descloizeaux er-

*) Ny' Félagsrit, gefin út af nokkrum Islendingum Sjötta ár. p. 186.

reichten, mit Gras bewachsenen Hügel, jenseits dessen die Salmiakfumarolen weiter hinauf verschwinden, *noch kein Wiesenland hinweggenommen habe, aufser einer ziemlich kleinen Fläche*, die den Namen Afángaflöt führte. Hören wir nun weiter, was die Augenzeugen S. 192 ferner berichten :

„Daginn eptir (14 Nóv.) komst hin sydhri kvísl hraunsins, „sem eldurinn var i, út adh hinni vestri, er ádhur var getidh »og köld var ordhin, og umkringdi thannig Melfell algjörlega. „Var thadh ádhur hátt fell, thó eigi væri stórt um sig, *medh »fallegri grasbrekku adh sunnanverdhu*; *nú stendur adh eins »efsti hryggur thess upp úr hrauninu.«*

Hier erfahren wir also von unsern Gewährsmännern, »dafs die Lava den Melfell gänzlich umflofs“, zugleich aber auch, *»dafs dieser Hügel einen schönen Grasabhang an der Südseite hatte, und dafs nun nur noch der höchste Rücken davon aus der Lava hervorsteht«*, der Grasabhang mithin wohl unter der Lava begraben liegen mufs.

Einige Zeilen weiter lesen wir ferner :

»Hélt hraunidh sidhan áfram medh hinum mesta ákafa, svo „thann 19. var thadh komidh verstur úr Næfurholts bæjar-„gili, *og nedhanvert vidh túnidh*, 80 fádhma vestur fyrir götu „thá, er lág heim adh Næfurholti frá Haukadal. Fór thví hrau-»nidh á 6 dögum frá Melfelli heim adh Næfurholti, og mundi »thadh vidha kölludh medhal-bæjarleidh. Um thá daga — „frá 16. til 21 — var nordhan vedhur medh öskufalli framyfir „Rángárvöllu, skemmdust thá hagar mjög í theirri sveit, einkum „adh ofanverdhu. Eptir thadh fór aska í minnsta lagi úr Heklu »til hins 27, en alltaf var eldurinn mikill adh sjá Thó hélt »hraunidh lítidh áfram hjá Næfurholti úr thví sem komidh var, »en færdhist lítidh eitt uppá túnidh, svo nú eru 84 fadhmar frá »hrauninu heim adh bænum.«

Nun sehen wir sogar die Lava ein klein wenig über ein cultivirtes umzäuntes Wiesengehege fliefsen, über ein Wiesen-

gehege, das die Isländer stets nur da anlegen, wo der üppigste Graswuchs sich findet.

Also *schon am 9. September* hatte die Lava den ersten Graswuchs erreicht, und zwar da erreicht, wohin ich die Grenze der Salmiakbildung setzte. Am 14. Nov. also, *über zwei Monat später*, *flofs sie noch über das üppigste Wiesenland*, um dann ihren Lauf noch weiter fortzusetzen.

Den Ort, wo diefs letztere geschah, finden wir in dem Berichte genau angegeben. Er lag 84 Fadhmar vom Bauernhof Naefurholt. Gerade aber in dieser Gegend war es, wo die Salmiakfumarolen die ausgezeichnetste Entwicklung zeigten. Denn hier finde ich in meinen Reisenotizen die Stelle bezeichnet, wo ich in den gröfsten Fumarolen die zur Untersuchung erforderlichen Gase auffing, während mein Freund Descloizeaux sich mit dem Aufsammeln der schönsten Salmiakkrystallisationen an dieser Stelle vergnügte. —

Sich auf fremde Zeugnisse berufen zu müssen, ist für den gewissenhaften Beobachter wenig erfreulich, am wenigsten dann, wenn die Begründung erhobener Zweifel hinter der Zuversichtlichkeit derselben zurückbleibt. Da wo sich die Forschung auf einem Felde bewegt, das später vielleicht nie ein menschlicher Fufs betreten wird, da vor Allem stellt sich in der Wissenschaft die strenge Forderung, dafs selbst die festeste Zuversicht nicht in die Beweiskraft wissenschaftlicher Gründe, nicht in das Gewicht beobachteter Thatsachen eingreife.

Möchte übrigens mein Reisegefährte ohne Mifsvergnügen diesen Erörterungen gefolgt seyn, möchte er sich mit mir erfreut haben, dafs der Wissenschaft dadurch ein, wenn auch geringes, doch recht mühsam erworbenes Gut erhalten worden.

Ich wende mich nun zu meinen Ansichten über Zeolithbildung. Jede Untersuchung über diesen Gegenstand mufs sich eine zweifache Aufgabe stellen: Sie hat erstens den Ursprung des Materials, das zu diesen Bildungen diente, festzustellen, und

zweitens die Bedingungen nachzuweisen, unter welchen sich dieses Material bald zu dem einen, bald zu dem andern dieser Silicate zusammensetzen konnte. Zur Lösung der erstern Aufgabe habe ich in meinen Arbeiten einen Beitrag geliefert, der sich v. Waltershausen's Beifall zu erfreuen hat; die andere habe ich einer weitern Experimentaluntersuchung offen gehalten *), weil es die wahre Naturforschung gebieterisch erheischt, das Factische von dem Hypothetischen scharf und bestimmt zu trennen. v. Waltershausen erblickt darin eine Unvollständigkeit meiner Arbeit, die er dadurch zu berichtigen und zu ergänzen sucht, dafs er, was der Versuch noch nicht gewährte, durch eine Hypothese ersetzt. Er meint, dafs ich den Einflufs des Drucks auf die chemische Verwandtschaft aufser Acht gelassen, und vindicirt demselben einen wesentlichen Einflufs sowohl auf die Bildung der Zeolithe, als auch auf die Bildung des Palagonits. Diese Ansicht ist jedenfalls neu, denn es dürfte wohl nicht leicht ein Beispiel bekannt seyn, das auf eine *unmittelbare* Beziehung der Verwandtschaftskräfte einer Flüssigkeit und dem auf ihr lastenden Drucke deutete. Die Entdeckung einer solchen Beziehung würde gewifs eine grofse Bereicherung der Chemie seyn.

Als ein Grund für die grofse Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese wird ein höchst wichtiger Versuch Wöhler's angeführt, dem es gelungen ist, Apophyllit bei einer Temperatur von 180° C. — 190° C. unter einem Drucke von 10 bis 12 Atmosphären in wässerige Lösung zu versetzen, und bei dem Erkalten in Krystallen wieder zu erhalten. *Freilich* war diese

---

*) S. 58 a. a. O. habe ich bemerkt: Ob es bei dem mir zu Gebote stehenden Material gelingen wird, die localen Bedingungen zu ermitteln, von denen die Bildung dieser mannigfachen Silicate abhängig ist, darüber wird nur eine Experimentaluntersuchung entscheiden können, deren Gang in den an Ort und Stelle geschöpften Beobachtungen seine Andeutung findet.

Lösung von einer Druckveränderung begleitet. Allein sie war auch begleitet von einer Aenderung der Temperatur, von einer Aenderung in der Leitungsfähigkeit für die Electricität, von einer Aenderung in der Wärmecapacität und von vielen andern Aenderungen. Sollte man daraus nicht schliefsen, dafs es sich hier um eine Hypothese handele, die noch vielen andern eine gleiche Berechtigung neben sich gestatte, einer Hypothese, die man in der Physik und Chemie eine werthlose zu nennen pflegt?. Welche Bedeutung man auch einer solchen Erklärungsweise beilegen mag, immer wird man doch mit mir darin übereinstimmen müssen, dafs es nie zur Erkenntnifs des Wahren führen kann, wenn man nur Hypothesen da sprechen läfst, wo der einfachste Versuch entscheiden kann. Hier aber bedarf es nicht einmal grofser physikalischer Mittel, um sich über diesen vermeintlichen Zusammenhang zwischen Druck und chemischer Kraft zu belehren. Ich habe bei Gelegenheit einer Arbeit über die Spannkraft einiger condensirten Gase ein sehr einfaches Mittel angegeben, um in Flüssigkeiten ohne alle Gefahr einen leicht mefsbaren Druck von 100 — 150 Atmosphären zu erzeugen. Dieses Mittel besteht in Folgendem :

Man zieht eine 10 bis 14 Zoll lange Barometerröhre von mäfsig weiter Oeffnung und bedeutender Glasdicke an dem einen Ende zu einem Haarröhrchen aus, und bringt in dieselbe ein getheiltes, oben geschlossenes und unten mit Quecksilber gesperrtes Thermometerröhrchen nebst den Stoffen, deren Verhalten zum Wasser man bei höherem Drucke prüfen will. Die das kleine Manometer enthaltende Barometerröhre wird nun am entgegengesetzten Ende ebenfalls zu einer feinen Spitze ausgezogen und durch Einsaugen mit Wasser gefüllt. Durch Abschmelzen beider Haarröhrchen erhält man dann leicht einen fast völlig mit Wasser erfüllten hermetisch verschlossenen Raum.

Erwärmt man diese kleine Vorrichtung oft nur auf 40° C.

bis 60° C., so gelingt es leicht, den in Folge der Ausdehnung des Wassers erzeugten, an dem Manometer mefsbaren Druck von einer bis auf 110 Atmosphären zu steigern, und mithin eine Pression in der Flüssigkeit zu erzeugen, die einer Meerestiefe von mehr als 3000 Fufs entspricht *).

Läfst man mit Hülfe dieses kleinen Apparates auf Haare, die sich bekanntlich unter dem Drucke von ein paar Atmosphären nicht viele Grade über dem Kochpunkt des Wassers in wenigen Minuten lösen, mehrere Stunden lang einen Druck von 50 bis 60 Atmosphären wirken, ohne die Temperatur über 60° C. zu erhöhen, so gewahrt man an diesen Haaren auch nicht die mindeste Veränderung.

Setzt man Apophyllit, der sich nach Wöhler's Versuchen bei 180° — 190° C. unter einem Drucke von 10 bis 12 Atmosphären im Wasser auflöst, stundenlang diesem Drucke für sich oder einem Drucke von nicht 12 sondern 79 Atmosphären aus, so sieht man auch nicht den zartesten Anflug des an der Glaswandung haftenden Apophyllitpulvers durch Auflösung verschwinden, oder bei eintretender Druckverminderung sich in Krystallen aus der Lösung wieder abscheiden.

Palagonitpulver auf dieselbe Weise behandelt, löst sich bei 60° C. unter einem Drucke von 103 Atmosphären nur spurenweise im Wasser, während es sich bei dem Kochen mit dieser Flüs-

---

*) Nennt man den Atmosphärendruck bei dem Zuschmelzen P, die dabei stattfindende Temperatur t, und das dabei im Thermometerrohr beobachtete Luftvolumen V, so ergiebt sich, wenn bei einer späteren Beobachtung das Volumen und die Temperatur v und t' geworden ist, der stattfindende Druck

$$p = \frac{P\ V\,(1 + 0{,}00366\ t')}{v\ (1 + 0{,}00366\ t)}$$

in welchem Ausdruck natürlich die kleinern Correctionen aufser Acht gelassen sind.

sigkeit unter dem Drucke einer Atmosphäre in weit erheblicherer Menge zersetzt und theilweise löst.

Wird Kochsalz, das bekanntlich bei allen Temperaturen von 0° bis 109°,7 fast ganz gleich löslich im Wasser ist, als gesättigte Lösung mit einem kleinen Ueberschufs von festem Kochsalz einem Drucke von 67 Atmosphären ausgesetzt, so zeigt sich weder eine Auflösung des festen Salzes, noch eine Abscheidung des gelösten. Selbst als der Druck über 100 Atmosphären gesteigert wurde, wobei die Röhre wenige Zolle vor dem Auge des Beobachters in unzählige dünne Längsstreifen zersprang, ohne im mindesten das gläserne zum Erhitzen benutzte Wasserbad zu beschädigen, zeigte sich auch nicht die mindeste Veränderung in der Flüssigkeit.

Bei einer Reihe äufserst langwieriger, bis jetzt noch wenig ergiebiger Versuche über die Bildung natürlich vorkommender Verbindungen habe ich unter anderem die Beobachtung gemacht, dafs sich die kohlensauren Salze der Baryterde, Strontianerde etc. bei einer Temperatur von ungefähr 200° in Salmiakflüssigkeit lösen, und bei dem langsamen Erkalten in oft millimeterlangen Krystallnadeln wieder abscheiden. Auch hier findet in den hermetisch verschlossenen Röhrchen, die zur Erhitzung bei solchen Versuchen dienen, ein Druck von etwa 15 Atmosphären statt. Läfst man mit Vermeidung der Temperaturerhöhung nur diesen Druck oder das Doppelte desselben auf die Flüssigkeit allein wirken, so zeigt sich keine Spur einer Wirkung.

Eine harnstoffhaltige Chlorbariumlösung bis zu 135° C., also unter einem Drucke von höchstens 3 Atm. erhitzt, beginnt schon nach wenigen Minuten sich in Salmiak und kohlensauren Baryt zu zersetzen. Sechs Stunden lang dem abwechselnden Drucke von ½ bis 30 Atmosphären ausgesetzt, zeigte sie auch nicht die mindeste Trübung von kohlensaurem Baryt.

Was soll man daher solchen Thatsachen gegenüber von

einer Hypothese halten, die dem Drucke einen wesentlichen Einflufs auf die chemischen Kräfte einräumt, bei der Palagonitbildung sogar einen wesentlichern als der Temperatur? Bedarf es da einer Antwort, wo es möglich ist, Versuche reden zu lassen, wie diese?

Es kann nicht meine Aufgabe seyn, v. Waltershausen's Vorstellungen über die chemischen und mechanischen Vorgänge bei der Entstehung von Island zu berichtigen oder zu bekämpfen. Ich halte einen solchen Streit, bei dem es sich fast nur um Hypothesen handeln würde, für wenig erspriefslich im Interesse einer Wissenschaft, der es mehr als irgend einer andern Noth thut, nach neuen Anhaltspunkten zu forschen, um *Thatsachen* zu erobern, die uns Hypothesen entbehrlich machen.

Ich anerkenne die Berechtigung meines Freundes, durchdrungen zu seyn von der Wahrheit dessen, was er in seinem Kreise erfafst hat — die subjective Berechtigung zu verwerfen, was mir in dem meinigen zu schaffen vergönnt war. Allein als eine Ergänzung und Bereicherung meiner mühevollen Experimentaluntersuchungen kann ich es nimmermehr betrachten, wenn dieselben von neuem mit Hypothesen durchwebt werden, die ich auf das Sorgfältigste zu vermeiden bemüht war.

Dasselbe möchte ich von den Einwürfen sagen, welche die Skizze gegen meine Sonderung der Isländischen Gebirgsformationen in verschiedenen Eruptionsperioden anführt. Die Nothwendigkeit einer solchen Unterscheidung ist nicht von mir allein erkannt worden. Ich theile diese Ansicht nicht nur mit einem Dänischen Gelehrten von tiefer Wissenschaftlichkeit, den ein jahrelanger Aufenthalt in Island zu dem vollgültigsten Urtheil berechtigt, ich theile sie auch mit Hrn. Descloizeaux, dem gründlichen Mineralogen und Kenner der Isländischen Verhältnisse.

Ob ich diese Ansicht mit einer geringern Berechtigung hege, als die Ansicht über den organischen Ursprung des Salmiaks, dürfte sich nach diesen Erörterungen eben so wenig hier wie dort aus dem Grade der Zuversichtlichkeit entnehmen lassen, mit der sie in der Skizze verworfen wird.

Marburg, den 24. Nov. 1847.

Ueber die Zusammensetzung der Asche von festen Thierexcrementen;

von *John R. Rogers.*

Im Folgenden sind die Resultate einer Untersuchung enthalten, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig unternommen habe.

Die Excremente stammen von Thieren, welche das gewöhnliche Winterfutter genossen und wurden sorgfältig, frei von Urin und Sand gesammelt.

Bestimmung des Wassers.

I. *Excremente von Schweinen.*

Die frischen Excremente wurden gehörig gemischt und der Gewichtsverlust im Wasserbade bestimmt.

1) 225,83 Grm. frische Excremente gaben 51,45 Grm. nach dem Trocknen bei 100°.

2) 197,95 Grm. gaben 45,61 Grm.

3) 212,58 Grm. gaben 48,48 Grm.

Demnach enthielten 100 Theile frische Excremente :

1)	77,22	pC. Wasser
2)	76,96	» »
3)	77,20	» »
Mittel	77,13.	

II. *Excremente von Kühen :*

1) 218,36 Grm. gaben bei 100° getrocknet 40,70 Grm.
2) 210,95 „ „ „ „ „ 36,34 „
3) 222,45 „ „ „ „ „ 37,33 „

100 Thle. frische Excremente enthallten :

1) 81,36 Thle. Wasser.
2) 82,78 „ „
3) 83,22 „ „

Mittel 82,45.

III. *Schafexcremente :*

1) 81,50 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 36,03 Grm.
2) 84,48 „ „ „ „ „ 36,71 „
3) 79,46 „ „ „ „ „ 33,33 „

100 Thle. frische Excremente enthalten demnach :

1) 55,80 Thle. Wasser
2) 56,55 „ „
3) 58,06 „ „

Mittel 56,47.

IV. *Pferdexcremente :*

1) 130,00 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 30,05 Grm.
2) 210,35 „ „ „ „ „ 48,20 „
3) 126,46 „ „ „ „ „ 28,14 „

100 Thle. frische Excremente enthalten demnach :

1) 76,89 Thle. Wasser
2) 77,09 „ „
3) 77,76 „ „

Mittel 77,25.

Bestimmung des Aschengehalts.

Die getrockneten Excremente wurden so lange im Platintiegel geglüht, bis sie nicht mehr am Gewicht abnahmen.

I. *Schweineexcremente* :

1) 5,588	Grm.	gaben	2,048	Grm.	Asche	=	36,65 pC.
2) 5,544	„	„	2,062	„	„	=	37,19 „
3) 5,981	„	„	2,236	„	„	=	37,38 „
						Mittel	37,17 „

II. *Kuhexcremente* :

1) 4,260	Grm.	gaben	0,643	Grm.	Asche	=	15,09 „
2) 4,442	„	„	0,679	„	„	=	15,28 „
3) 3,747	„	„	0,575	„	„	=	15,34 „
						Mittel	15,23 „

III. *Schafexcremente* :

1) 5,921	Grm.	gaben	0,777	Grm.	Asche	=	13,14 „
2) 6,142	„	„	0,835	„	„	=	13,59 „
3) 5,433	„	„	0,758	„	„	=	13,74 „
						Mittel	13,49 „

IV. *Pferdexcremente* :

1) 1,781	Grm.	gaben	0,236	Grm.	Asche	=	13,25 „
2) 3,740	„	„	0,505	„	„	=	13,50 „
3) 4,674	„	„	0,633	„	„	=	13,32 „
						Mittel	13,36 „

Excremente vom Schwein.

Die getrockneten Excremente wurden in einer Platinschale in der Muffel verbrannt, wobei nur eine schwache Rothglühhitze angewandt wurde. Sie verbrennen leicht und die rückbleibende Asche enthielt nur eine Spur von Kohle.

Qualitative Analyse. — Ein Theil der Asche wurde mit Wasser gekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert. Es gab mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber. Auf Zusatz von Salzsäure zur Asche wurde Kohlensäure frei. Die Asche wurde mit Salzsäure gekocht und dann mit Wasser ausgewaschen. Die salzsaure Lösung wurde verdampft

und liefs beim Wiederauflösen in Salzsäure Kieselsäure zurück. Die Lösung gab mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die von Kieselsäure befreite Lösung wurde mit Ammoniak beinahe neutralisirt und gab dann auf Zusatz von essigsaurem Natron einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak versetzt einen geringen weifsen Niederschlag, wonach nicht alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisen enthalten war. Zu einem andern Theil der vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde oxalsaures Ammoniak gesetzt, worauf ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstand. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab nach Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Ein anderer Theil der von Kieselsäure befreiten Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschufs von Barytwasser gekocht, filtrirt, und hierauf der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat wurde mit Platinchlorid auf Kali und vor dem Löthrohr auf Natron geprüft, wobei beide Substanzen aufgefunden wurden.

Der unlösliche Theil der Asche wurde mit Kalilauge gekocht, wobei eine sehr grofse Menge von Sand zurückblieb. Die Lösung enthielt Kieselsäure, welche davon getrennt wurde, worauf bei der Prüfung auf Eisen, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure nur eine Spur davon aufgefunden werden konnte.

Eine andere Portion des unlöslichen Theils der Asche wurde mit kaustischem Baryt geschmolzen und auf Alkalien geprüft; doch enthielt es keine. Ein anderer Theil wurde mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen und zeigte dabei eine geringe Menge von Mangan. Die Asche wurde ferner auf Schwefelmetalle geprüft, aber es zeigte sich, dafs die vorhandenen schwefelsauren Salze nicht reducirt worden waren.

Quantitative Analyse. — 6,972 Grm. Asche wurden mit

Wasser erschöpft und das ganze Filtrat im Wasserbade verdampft und so lange darin gelassen, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es gab so 0,673 Grm. Der Rückstand wurde dann mehrmals mit Salzsäure behandelt und mit Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde wie die wässerige Lösung verdampft und hinterliefs 2,383 Grm. Der unlösliche Rückstand wog nach dem Trocknen bei 100° 4,995 Grm.

	Grm.
In Wasser löslicher Theil	0,673
In Salzsäure „ „	2,383
Unlöslicher Theil	4,995
	8,051
Hiervon die ursprüngliche Asche	6,972 abgezogen,
ergiebt sich eine Zunahme von	1,079.

Dieser Ueberschufs rührt von der Gegenwart von Wasser und Salzsäure her, die bei 100° nicht entfernt werden konnten. Bei der qualitativen Analyse hatte ich gefunden, dafs nach dem Erhitzen über der Spirituslampe zur Trennung der Kieselsäure, das phosphorsaure Eisenoxyd beinah unlöslich in Salzsäure wurde. Es zeigte sich zugleich, dafs der in Wasser lösliche Theil nach dem Trocknen bei 100° durch Erhitzen über der Spirituslampe weit weniger verlor, als der in Salzsäure lösliche Theil bei gleicher Behandlung. Ich zog daher den Ueberschufs von letzterem ab und erhielt so :

	Grm.	pC.
Angewandte Asche	6,972	
In Wasser löslicher Theil . .	0,673	= 9,65
In Salzsäure löslicher Theil . .	1,304	= 18,70
Unlöslicher Theil	4,995	= 71,65
	6,972	100,00.
In Wasser und Salzsäure löslich	1,977	28,35

Die mit einander vermischten Auszüge wurden mit wenig Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft, worauf 0,204 Grm. Kieselsäure beim Wiederauflösen zurückblieb. Das Filtrat wog 219,73; es wurde in vier Theile getheilt. A. 79,41 Grm. B. 61,80 Grm. C. 49,67 Grm. D. 28,84 Grm.

In A. wurde das phosphorsaure Eisenoxyd, Kalk und Magnesia bestimmt;

In B. die Schwefelsäure und die ganze Phosphorsäure;

In C. die Alkalien.

A.

Es wurde mit Ammoniak beinah neutralisirt, essigsaures Natron und freie Essigsäure zugesetzt, und der Niederschlag nach längerem Stehen filtrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen und stark geglüht; er wog 0,266 Grm., was für die ganze Flüssigkeit 0,736 Grm. beträgt, mithin nach der Formel PO_5, 2 Fe_2 O_3 0,314 Grm Fe_2 O_3 und 0,422 Grm. PO_5.

Zu dem Filtrat wurde oxalsaures Ammoniak gebracht; der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Kalk gab 0,092 Grm. CO_2 CaO, was für die ganze Flüssigkeit 0,254 Grm. CO_2 CaO = 0,142 Grm. CaO beträgt.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt und der Niederschlag zwei Tage stehen gelassen, hierauf abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und geglüht; er wog 0,155 Grm., was für die ganze Flüssigkeit 0,428 Grm. 2 MgO PO_5 oder 0,156 Grm MgO beträgt.

B.

Die Lösung wurde kochend mit Chlorbarium versetzt und hierbei 0,052 Grm. BaO SO_3 erhalten, mithin für die ganze Flüssigkeit 0,184 Grm. BaC SO_3 = 0,063 Grm. BaO.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron vermischt. Die Flüssigkeit wurde gekocht und der entstandene Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und basisch essigsaurem Eisenoxyd mit heifsem Wasser ausgewaschen und hierauf noch feucht in der geringsten Menge von Salzsäure aufgelöst, mit Weinsäure versetzt und Ammoniak im Ueberschufs zugefügt; zu der klaren gelbgefärbten Lösung wurde nun eine Mischung der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak (so dafs kein Niederschlag von Magnesia entstand) gebracht und der Niederschlag zwei Tage stehen gelassen; er wog 0,201 Grm., was auf die ganze Flüssigkeit 0,714 Grm. 2 MgO PO_5 = 0,451 Grm. PO_5 beträgt. Der Niederschlag enthielt nur eine sehr geringe Menge von Eisen; da indessen bei der beträchtlichen Menge von Weinsäure ein wenig weinsaure Magnesia mit niedergefallen seyn konnte, so löste ich den geglühten Niederschlag nochmals in wenig Salzsäure und schlug wieder durch Ammoniak nieder; ich erhielt so zwei Milligramme weniger.

C.

Barytwasser wurde bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, die Flüssigkeit gekocht und filtrirt, der Baryt dann durch kohlensaures Ammoniak und Ammoniak niedergeschlagen. Das Filtrat wurde verdampft und mäfsig geglüht, worauf beim Wiederauflösen noch Magnesia zurückblieb und erst nach wiederholtem Glühen und Lösen wurden die Alkalien rein erhalten. Ich erhielt 0,206 Grm., oder 0,912 Grm. Chloralkalien für die ganze Flüssigkeit; das Kali wurde mittelst Platinchlorid bestimmt, wobei 0,294 Grm. Platinchloridkalium oder 1,300 Grm. für die ganze Flüssigkeit erhalten wurde. Diefs entspricht 0,397 Grm. KCl = 0,251 Grm. KO. Es bleibt demnach : 0,912 — 0,397 = 0,515 Grm. Na Cl.

6,038 Grm. Asche wurden mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt und auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd 0,136 Grm. Chlorsilber erhalten.

Auf 6,972 Grm. Asche beträgt dies 0,157 Grm. Ag Cl oder 0,038 Grm. Cl, welche mit 0,024 Grm. Natrium 0,062 Grm. Na Cl bilden; die Asche enthielt demnach 0,515 — 0,062 = 0,453 Grm. Na Cl = 0,240 Grm. Natron.

4,348 Grm. Asche gaben 0,0265 Grm. Kohlensäure. Der unlösliche Theil der Asche wurde nochmals geglüht und enthielt dann nur Spuren von Kohlensäure; aber eine enorme Menge von Sand war vorhanden; doch war er so fein gepulvert, dafs ich die Menge desselben in dieser Portion durch Kochen mit Kali nicht bestimmen konnte. Ich verwandte dazu die zur Chlorbestimmung benutzte Quantität, kochte sie mit Salzsäure und dann mit Kali aus und erhielt so von 6,038 Grm Asche 3,706 Grm. Sand, auf 6,972 Grm. Asche daher 4,279 Grm. Sand. Da die qualitative Analyse mir gezeigt hatte, dafs der in Säuren unlösliche Theil nur aus Kieselsäure und Sand bestand, so bestimmte ich erstere nicht direct, sondern nur durch den Verlust, wonach dieselbe 0,716 Grm. beträgt.

In dem Folgenden habe ich die Resultate dieser Analyse zusammengestellt.

	Grm.		pC.
Angewandte Asche . . .	6,972		
In Wasser löslicher Theil	0,673	=	9,65
In Salzsäure löslicher Theil	1,304	=	18,70
Unlöslicher Theil . . .	4,995	=	71,65
	6,972		100,00.

In Wasser und Salzsäure löslicher Theil :

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,204	10,31
Kali	0,251	12,69
Natron	0,240	12,14
Chlornatrium	0,062	3,13
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,736	37,23
Kalk	0,142	7,18
Magnesia	0,156	7,89
Phosphorsäure	0,029	1,46
Schwefelsäure	0,063	3,18
Kohlensäure	0,042	2,17
Mangan	Spuren	Spuren
	1,925	97,38.

Unlöslicher Theil :

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,716	14,33
Sand	4,279	85,67
	4,995	100,00.

Löslicher und unlöslicher Theil zusammen = 6,972 Grm.

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,920	13,19
Kali	0,251	3,60
Natron	0,240	3,44
Chlornatrium	0,062	0,89
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,736	10,55
Kalk	0,142	2,03
Magnesia	0,156	2,24
Phosphorsäure	0,029	0,41
Schwefelsäure	0,063	0,90
Kohlensäure	0,042	0,60
Sand	4,279	61,37
	6,920	99,22.

Kuhexcremente.

Die Excremente von Kühen wurden zunächst untersucht und wie die vorhergehenden verbrannt, was etwas schwieriger von Statten ging. Die Asche war vollkommen frei von Sand, enthielt aber 1,23 pC. Kohle.

Die ganze Analyse wurde wie die vorhergehende ausgeführt.

Bei der qualitativen Untersuchung zeigte es sich, dafs alle vorhandenen Alkalien in Salzsäure und Wasser löslich waren, dafs dagegen der unlösliche Theil, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthielt, von ersterem nur eine Spur Zur Bestimmung derselben wurde daher der Rückstand mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde die Flüssigkeit in zwei Theile getheilt und in der einen die phosphorsaure Magnesia (die Menge des Kalks war zu gering, um sie bestimmen zu können), in der andern die Schwefelsäure bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien habe ich bei dieser und den folgenden Analysen Quecksilberoxyd angewandt.

Folgendes ist das Resultat der Analyse.

	Grm.		pC.
Angewandte Asche	7,518		
Löslich in Wasser	0,439	=	5,84
Löslich in Salzsäure	2,422	=	32,21
Unlöslicher Theil	4,657	=	61,95
	7,518		100,00.

Löslich in Wasser und Salzsäure 2,861 Grm. = 38,05 pC.

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,345	12,05
Kali	0,219	7,65
Natron	0,074	2,58
Kochsalz	0,018	0,43
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,672	23,48
Kalk	0,430	15,03
Magnesia	0,771	26,94
Phosphorsäure	0,196	6,85
Schwefelsäure	0,071	2,48
Mangan, Kohlensäure . .	Spuren	Spuren
	2,796	97,69.

Unlöslicher Theil 4,657 Grm. = 61,95 pC..

	Grm.	pC.
Kieselerde .	4,357	93,55
Magnesia . .	0,092	1,97
Phosphorsäure	0,162	3,60
Schwefelsäure	0,062	1,33
	4,673	100,45.

Hiernach enthält die ganze Asche nach Abzug der Kohle:

	Grm.	pC.
Kieselerde	4,702	62,54
Kali	0,219	2,91
Natron	0,074	0,98
Kochsalz	0,018	0,23
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,672	8,93
Kalk	0,430	5,71
Magnesia	0,863	11,47
Phosphorsäure	0,358	4,76
Schwefelsäure	0,133	1,77
	7,469	99,30.

Schafexcremente.

Sie waren sehr schwer zu verbrennen und da die bei niedriger Temperatur erhaltene Asche kaum eine Spur von Kohlensäure enthielt, so konnte ich durch Zufügen weniger Tropfen Salpetersäure sie leicht weifs erhalten, aber unter Verflüchtigung von allem Chlor. Doch gelang es mir zuletzt auch bei niedriger Temperatur eine zur Analyse hinreichende Aschenmenge ohne Anwendung von Salpetersäure zu erhalten.

Da ich bei der Analyse derselben Salpetersäure statt Salzsäure anwandte, um die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd bestimmen zu können, so wurde sie aufserordentlich verlängert. Der in dieser Säure lösliche Theil mufste fünf Wochen anhaltend im Wasserbade bleiben, bevor er nicht mehr an Gewicht abnahm.

Die qualitative Analyse zeigte, dafs ein Theil der Alkalien in Wasser und Säure unlöslich war, und es wurde daher ein neuer Theil der Asche mit kaustischem Baryt geschmolzen, und nach Abscheidung der Kieselsäure die Alkalien wie früher bestimmt.

Ich erhielt hierbei folgende Resultate (3,46 pC. Kohle sind hierbei abgezogen worden):

	Grm.		pC.
Angewandte Asche	7,060		
Löslich in Wasser	1,221	=	17,29
Löslich in Salpetersäure	2,439	=	34,54
Unlöslicher Theil	3,400	=	48,17
	7,060		100,00.
Löslicher Theil	3,660	=	51,83.

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,640	17,48
Kali	0,261	7,13
Natron	0,232	6,33
Kochsalz	0,010	0,27
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,279	7,62
Kalk	1,229	33,58
Magnesia	0,382	10,43
Phosphorsäure	0,523	14,28
Schwefelsäure	0,148	4,04
Mangan, Kohlensäure . .	Spuren	Spuren
	3,704	101,06.

Unlöslich 3,400 Grm. = 48,16 pC.

	Grm.	pC.
Kieselerde	2,898	85,23
Kali	0,327	9,62
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,004	0,11
Kalk	0,053	1,55
Magnesia	0,003	0,08
Phosphorsäure	0,008	0,23
Schwefelsäure	0,042	1,23
	3,335	98,05.

Die ganze Asche enthält demnach:

	Grm.	pC.
Kieselerde	3,538	50,11
Kali	0,588	8,32
Natron	0,232	3,28
Kochsalz	0,010	0,14
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,283	3,98
Kalk	1,282	18,15
Magnesia	0,385	5,45
Phosphorsäure	0,531	7,52
Schwefelsäure	0,190	2,69
Mangan, Kohlensäure . .	Spuren	Spuren
	7,039	99,64.

Pferdeexcremente.

Diese Asche war noch schwieriger als die vorhergehende zu verbrennen. Man mufste anfangs lange Zeit sehr gelinde erhitzen und dann allmählig die Hitze vermehren, um das Schmelzen der Alkalien zu hindern, die sonst Theile von Kohle einschliefsen und deren Verbrennen hindern und ich konnte jeden Tag nur ½ Grm. Asche in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten. Die Bestimmung des Platinchloridkaliums ging verloren. Das in dem unlöslichen Theil enthaltene Mangan wurde auf folgende Weise bestimmt : die mit kohlensaurem Baryt geschmolzene und hierauf von Kieselsäure befreite Lösung wurde in zwei Theile getheilt : zu dem einen wurde nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds ein Ueberschufs von Eisenchlorid zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht, wobei alle Phosphorsäure mit dem Eisen niederfiel. Aus dem Filtrat wurde nun mit Schwefelammonium das Mangan gefällt und da der Niederschlag noch etwas Eisen enthielt, so wurde er nochmals in Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst und das Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt getrennt. Die Asche enthielt 1,94 pC. Kohle.

Folgendes sind die Resultate der Analyse :

	Grm.	pC.
Angewandte Asche	5,439	
In Wasser löslicher Theil	0,172	3,16
In Salzsäure löslicher Theil	1,229	22,59
Unlöslicher Theil	4,038	74,25
	5,439	100,00.

In Wasser und Salzsäure löslicher Theil :

	Grm.	pC.
Kieselerde	0,086	6,13
Kali	0,344	24,55
Chlornatrium	0,002	0,14
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,145	10,34
Kalk	0,209	14,91
Magnesia	0,150	10,70
Phosphorsäure	0,443	31,62
Schwefelsäure	0,028	1,99
Mangan	Spuren	Spuren
	1,407	100,38.

In Säure unlöslicher Theil:

	Grm.	pC.
Kieselerde	3,308	81,92
Kali	0,271	6,71
Natron	0,108	2,67
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,004	0,10
Kalk	0,043	1,06
Magnesia	0,059	1,46
Manganoxydoxydul	0,116	2,87
Phosphorsäure	0,043	1,06
Schwefelsäure	0,072	1,78
	4,024	99,63.

Ganze Asche:

	Grm.	pC.
Kieselerde	3,294	62,40
Kali	0,615	11,30
Natron	0,108	1,98
Chlornatrium	0,002	0,03
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,149	2,73
Kalk	0,252	4,63
Magnesia	0,209	3,84
Manganoxydoxydul	0,116	2,13
Phosphorsäure	0,486	8,93
Schwefelsäure	0,100	1,83
	5,431	99,80.

Analyse der Brunnensoole, der Soolmutterlauge und des Pfannensteins von der Saline zu Werl in Westphalen;

von *Ferdinand Deneke.*

Vom Hrn. Freiherrn v. Lilien zu Werl dazu aufgefordert, habe ich folgende Analysen im Laboratorium des Hrn. Prof. Will unternommen.

Die Soolquelle zu Werl, eine der ältesten in Westphalen, entspringt im jüngern Kalk- und Mergelgebirge aus einer Tiefe von 26—27 preufsische Fufs. Die Temperatur der Soole ist ziemlich constant 10,05° C. Die Soole schmeckt sehr salzig und zeigt keine Reaction auf Curcuma- und Lackmuspapier. Frisch gefüllt, ist sie vollkommen klar, wird jedoch, an der Luft stehend, trübe, indem sich ein gelblicher Schlamm daraus absetzt. Die qualitative Analyse desselben wies *Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kieselerde* und eine Spur *Thonerde* nach. Das Verhalten des gekochten, vom Niederschlage befreiten Wassers zeigte, dafs *Schwefelsäure* und Chlor, und an Basen *Kalk, Magnesia, Kali* und *Natron* vorhanden seyen.

Jod und Brom sind in so geringer Menge vorhanden, dafs sie nur in der Mutterlauge nachgewiesen werden konnten.

Quantitative Analyse der Brunnensoole.

Das Wasser wurde gekocht, der Niederschlag abfiltrirt und in Salzsäure gelöst. Das Eisenoxyd wurde durch Ammoniak, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak und die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt. Durch Eindampfen des Wassers mit Salzsäure, Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser und Abfiltriren des unlöslichen Theils des-

selben wurde die Kieselerde bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde das gekochte Wasser mit Barytwasser versetzt, die niedergefallene Magnesia abfiltrirt, der Ueberschufs an Baryt nebst dem vorhandenen Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt und die Flüssigkeit eingedampft. Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde ein bekanntes Volum des Wassers an der Quelle mit einer Mischung von Ammoniak und Chlorcalcium versetzt und in dem entstehenden Niederschlage die Kohlensäure bestimmt. Die Quantität des Kochsalzes wurde controlirt, indem sie zuerst als Gewichtsdifferenz der gefundenen Summe an Chlorkalium und Chlornatrium, und dem besonders bestimmten Chlorkalium gefunden und dann aus dem Chlor berechnet wurde.

1) *Bestimmung des specifischen Gewichts* :

Das Verhältnifs der Gewichte gleicher Volumen destillirten Wassers und der Soole war bei + 12° C. = 69,79 : 73,75. Hieraus ist das specifische Gewicht = 1,0567.

Kohlensäurebestimmung :

224,203 Grm. Soole gaben, mit Ammoniak und Chlorcalcium, 0,7018 Grm. Niederschlag.

0,3717 Grm. desselben gaben 0,1510 Grm. Kohlensäure. Auf die ganze Menge des Niederschlags macht dieses 0,2851 Grm., oder in 100 Theilen Wasser : 0,1721 Grm. Kohlensäure.

3) *Bestimmung der Schwefelsäure :*

I. 73,75 Grm. Soole gaben 0,2548 Grm. schwefelsauren Baryt.
II. 73,75 „ „ „ 0,2533 „ „ „

Mittel 0,2540, entsprechend 0,0872 Grm. Schwefelsäure oder 0,1185 pC.

4) *Chlorbestimmung :*

I. 1,2788 Grm. Soole gaben 0,2175 Grm. Chlorsilber.
II. 2,4499 „ „ „ 0,4170 „ „

100 Theile Soole gaben also :

nach I. 17,0120 } Chlorsilber.
„ II. 16,9860 }

Mittel 16,9990. In diesen ist Chlor 4,1930.

5) *Bestimmung des kohlensauren Kalkes :*

I. 73,75 Grm. Soole gaben 0,0750 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 73,75 „ „ „ 0,0741 „ „ „

Mittel 0,0745, entspricht 0,1010 pC.

6) *Bestimmung der kohlensauren Magnesia :*

I. 73,75 Grm. Soole gaben 0,0148 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 73,75 Grm. Soole gaben 0,0154 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Mittel 0,0151, entsprechend 0,0116 Grm. kohlensaurer Magnesia oder 0,0155 pC.

7) *Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls :*

I. 73,75 Grm. Soole gaben 0,0100 Grm. Eisenoxyd.

II. 73,75 „ „ „ 0,0091 „ „

Mittel 0,0095, entsprechend 0,0186 pC. kohlensaurem Eisenoxydul.

8) *Bestimmung der Kieselerde :*

19,6776 Grm. Soole gaben, nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, 0,0070 Grm. Kieselerde, entsprechend 0,0355 pC.

9) *Bestimmung des Kalks in gekochtem Wasser .*

I. 73,75 Grm. Soole gaben 0,2768 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 73,75 „ „ „ 0,2800 „ „ „

Mittel 0,2734, entsprechend 0,1566 Grm. Kalk oder 0,2123 pC.

10) *Bestimmung der Magnesia :*

Aus dem in 9) erhaltenen Filtrate wurden erhalten :

I. 0,1170 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 0,1158 „ „ „

Mittel 0,1164, entsprechend 0,0427 Grm. Magnesia oder 0,0577 pC.

11) *Bestimmung des Chlorkaliums und Chlornatriums :*

19,8645 Grm. Soole gaben 1,3115 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, entsprechend 6,6022 pC.

12) *Bestimmung des Chlorkaliums :*

73,75 Grm. Soole gaben 0,0055 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,00168 Grm. Chlorkalium oder 0,0022 pC.

13) *Bestimmung des Gesammtquantums an fixen Bestandtheilen :*

20,8019 Grm. Soole wurden eingedampft und scharf getrocknet. Sie hinterliefsen 1,5830 Grm. Rückstand, entsprechend 7,6102 pC.

14) *Bestimmung des schwefelsauren Kalks :*

0,1185 Grm. Schwefelsäure nehmen 0,0845 Grm. Kalk und bilden 0,2030 Grm. schwefelsauren Kalk.

15) *Bestimmung des Chlorcalciums :*

Aus 9) ist der Gehalt an Kalk	0,2133
Hiervon sind an Schwefelsäure gebunden	0,0845
Mithin bleiben für Chlorcalcium	0,1288,

welche 0,2527 Grm. Chlorcalcium bilden.

16) Bestimmung des Chlormagnesiums :

Aus 10) ist der Magnesiagehalt = 0,0577. Diese bilden 0,1345 Grm. Chlormagnesium.

17) *Bestimmung des Chlornatriums :*

Nach 11) ist der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium	6,6022
Nach 12) der Gehalt an Chlorkalium	0,0022
Es bleiben also für Chlornatrium	6,6000.

18) *Controle der Chlornatriumbestimmung :*

Nach 4) ist der Gehalt an Chlor 4,1930.

Hiervon sind gebunden :

a) an Kalium	0,00105
b) „ Magnesium	0,09905
c) „ Calcium	0,16000
Zusammen	0,26010.

Es bleiben demnach für Chlornatrium 3,9329 Grm., entsprechend 6,5183 pC. Chlornatrium.

19) *Bestimmung der freien Kohlensäure :*

Nach 2) ist der Gehalt an Kohlensäure = 0,1271.

Hiervon sind gebunden :

a)	an Kalk	0,04444
b)	» Magnesia	0,00793
c)	„ Eisenoxydul	0,00757
	Zusammen	0,05994.

Als freie Kohlensäure sind also vorhanden 0,06722, welche bei + 10,5° 0,3703 Volume des Wassers entsprechen.

Zusammenstellung.

Die Soole enthält demnach in 100 Theilen :

Kohlensauren Kalk . . .	0,1010
Kohlensaure Magnesia .	0,0155
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0186
Chlorcalcium	0,2527
Chlormagnesium	0,1345
Chlorkalium	0,0022
Chlornatrium	6,5183
Schwefelsauren Kalk . .	0,2030
Kieselerde	0,0355
Jod und Brommagnesium } Thonerde . . . . . }	Spuren
Summa der fixen Bestandtheile	7,2813.

Freie Kohlensäure 0,06722 oder in 100 Vol. 37,03 Vol.

In einem Pfunde sind demnach (das Pfund = 7680 Gran) :

	Gran
Kohlensaurer Kalk . . .	7,75
Kohlensaure Magnesia . .	1,18
Kohlensaures Eisenoxydul	1,42
Chlorcalcium	19,40
Chlormagnesium . . .	10,32
Chlorkalium	0,17
Chlornatrium	500,06
Schwefelsaurer Kalk . .	15,59
Kieselerde	2,72
Jod und Brommagnesium } Thonerde . . . . }	Spuren
	558,61.

Freie Kohlensäure 5,16 Gran.

II. *Analyse der Mutterlauge.*

Die Mutterlauge ist dickflüssig, fast vollkommen farblos und zeigt keine Reactionen auf Lackmus- und Curcumapapier. In ihrem Verhalten gegen Reagentien steht sie der gekochten Brunnensoole fast völlig gleich, *Jod* und *Brom* lassen sich jedoch mit Leichtigkeit nachweisen. Sie enthält : *Kalk*, *Magnesia*, *Kali*, *Natron*, *Chlor*, *Jod*, *Brom* und *Schwefelsäure*.

Quantitative Analyse.

1) *Bestimmung des specifischen Gewichts* :

Das Verhältnifs der Gewichte gleicher Volumen destillirten Wassers und der Mutterlauge war bei + 12° C. = 69,77 : 88,10, woraus sich das specifische Gewicht zu 1,2613 ergiebt.

2) *Schwefelsäurebestimmung* :

I. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 0,0301 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 0,0290 Grm. schwefelsauren Baryt.

Mittel 0,0295, entsprechend 0,0101 Grm. Schwefelsäure oder 0,0259 pC.

3) *Jodbestimmung :*

Zur Jodbestimmung dienten zwei Versuche. Zuerst wurde die Lauge direct mit Chlorpalladium versetzt, erwärmt und ruhig stehen gelassen.

39,11 Grm. Mutterlauge gaben 0,0055 Grm. Jodpalladium, entsprechend 0,00387 Grm. Jod oder 0,0099 pC.

Zum zweiten Versuche wurde die Mutterlauge mit Braunstein und Salzsäure abdestillirt, das wohlabgekühlte Destillat in Kalilauge aufgefangen, darauf letztere zur Trockne verdampft und geglüht. Alsdann wurde die geglühte Masse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Chlorpalladium versetzt, wodurch sich das Jod wie vorhin abschied.

195,55 Grm. Mutterlauge gaben 0,0284 Grm. Jodpalladium, entsprechend 0,02003 Grm. Jod oder 0,0102 pC.

4) *Brombestimmung :*

Die Mutterlauge wurde wie vorhin behandelt, jedoch statt Chlorpalladium wurde salpetersaures Silberoxyd zugesetzt.

156,44 Grm. Mutterlauge gaben 2,4688 Grm. Niederschlag.

Um jetzt das Brom zu bestimmen, wurde ein Theil des Niederschlags in einem Strome von Chlorgas erhitzt, wodurch Jod und Brom verflüchtigt wurden.

I. 1,0971 Grm. Niederschlag verloren 0,0343 Grm.
II. 0,5355 „ „ „ 0,0170 „

Die ganze Menge des Niederschlags würde demnach verlieren :

nach I. 0,0772 Grm.
„ II. 0,0783 „

Mittel 0,0777 Grm., entsprechend 0,1418 Grm. Brom.

Von diesem ist jedoch das Aequivalent des Jods zu subtrahiren. Es bleiben alsdann :

0,1323 Grm. oder 0,0845 pC. Brom.

5) *Chlorbestimmung* :

I. 3,3010 Grm. Mutterlauge gaben 2,5030 Grm. Chlorsilber.
II. 5,2024 „ „ „ 3,9425 „ „

Es würden hiernach 100 Mutterlauge geben :

nach I. 75,8267 } Chlorsilber.
„ II. 75,7808 }

Mittel 75,8037 Grm.

Werden hiervon 0,0789 Grm. Jodsilber und 0,1818 Grm. Bromsilber subtrahirt, so bleiben 75,6030 Grm., entsprechend 18,6959 pC. Chlor.

6) *Kalkbestimmung* :

I. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 4,4038 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 4,4073 Grm. kohlensauren Kalk.

Mittel 4,4055, entsprechend 2,4670 Grm. Kalk oder 6,3080 pC.

7) *Magnesiabestimmung* :

I. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 2,7551 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 39,11 Grm. Mutterlauge gaben 2,7540 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Mittel 2,7545, entsprechend 1,0091 Grm. Magnesia oder 2,5803 pC.

8) *Bestimmung des Chlorkaliums und Chlornatriums* :

Durch Barytwasser wurde die Magnesia entfernt, der Ueberschufs an Baryt nebst dem vorhandenen Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

19,2401 Grm. Mutterlauge gaben 2,1608 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, entsprechend 11,2307 pC.

9) *Bestimmung des Chlorkaliums.*

Der in der vorigen Bestimmung erhaltene Rückstand wurde

in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Weingeist versetzt und das Chlorkalium durch Platinchlorid gefällt. Es wurden erhalten :

0,7580 Grm. Kaliumplatinchlorid.

In diesen sind 0,2315 Grm. Chlorkalium; entsprechend 1,2032 pC.

10) *Bestimmung des schwefelsauren Kalks.*

Nach 2 ist der Gehalt an Schwefelsäure = 0,0259 Grm. Diese bilden 0,0448 Grm. schwefelsauren Kalk.

11) *Bestimmung des Jod-, Brom- und Chlormagnesiums.*

a) 0,0102 Grm. Jod bilden 0,0112 Grm. Jodmagnesium

b) 0,0845 „ Brom „ 0,0980 „ Brommagnesium, entsprechend :

a) 0,0016 Magnesia
b) 0,0222 „

zusammen 0,0238.

Nach 7 ist der Gehalt an Magnesia = 2,5803
Nach Abzug obiger „ 0,0238

Bleiben noch 2,5565 Magnesia,

welche 5,9506 Grm. Chlormagnesium bilden.

12) *Bestimmung des Chlorcalciums :*

Nach 6 ist der Gehalt an Kalk 6,3080
An Schwefelsäure sind gebunden 0,0189

Es bleiben also 6,2891,

entsprechend 12,3026 Grm. Chlorcalcium.

13) *Bestimmung des Chlornatriums :*

Nach 8 ist der Gehalt an Chlornatrium und Chlorkalium 11,2307
Nach 9 ist der Gehalt an Chlorkalium 1,2032

Hiernach der Gehalt an Chlornatrium 10,0275.

14) *Controle der Chlornatriumbestimmung :*

Nach 5) ist der Gehalt an Chlor 18,6959.

Hiervon sind gebunden :

a) an Calcium		7,8167
b) „ Magnesium		4,3814
c) „ Kalium		0,5710
	Zusammen	12,7691.

Es bleiben demnach für Chlornatrium 5,9268 Grm. Chlor, entsprechend 9,8200 pC. Chlornatrium.

15) *Bestimmung der fixen Bestandtheile :*

12,2875 Grm. Mutterlauge wurden eingedampft und der Rückstand scharf getrocknet. Es wurden erhalten 3,7573 Grm., entsprechend 30,5785 pC.

Zusammenstellung.

Die Mutterlauge enthält in 100 Theilen :

Schwefelsauren Kalk	0,0448
Chlorcalcium . . .	12,3026
Chlormagnesium . .	5,9506
Chlorkalium . . .	1,2032
Chlornatrium . . .	9,8200
Jodmagnesium . .	0,0112
Brommagnesium . .	0,0980
Summa der fixen Bestandtheile	29,4306.

In einem Pfunde = 7680 Gran sind :

	Gran
Schwefelsaurer Kalk	3,44
Chlorcalcium . . .	944,84
Chlormagnesium . .	457,00
Chlorkalium . . .	92,45
Chlornatrium . . .	754,17
Jodmagnesium . .	0,86
Brommagnesium . .	7,52
Summa	2260,28.

III. *Analyse des Pfannensteins.*

Die qualitative Analyse desselben ergab, dafs er *Kohlensäure*, *Schwefelsäure*. *Chlor und Kieselerde* enthalte. An Basen waren vorhanden: *Kalk*, *Natron* und wenig *Eisenoxyd* und *Magnesia*. Der Eisengehalt war an den unteren Stellen, da nämlich, wo der Stein sich an die Pfanne gesetzt hatte, bedeutender, woher dann die dunklere Färbung an jenen Stellen. In Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt war, löste sich der Pfannenstein vollständig unter Zurücklassung spärlicher Flocken von Kieselerde. Kali konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Analyse wurde ein schön weifses Stück benutzt, welches von dunklern eisenreichen Theilen frei war. In weifsen Stücken war kein Eisen zu finden.

Die nach im Vorhergehenden schon beschriebenen Methoden ausgeführte quantitative Analyse gab, als Bestandtheile des Pfannensteins in 100 Theilen:

Schwefelsauren Kalk .	74.1471
Kohlensauren Kalk .	7,1591
Chlornatrium . . .	12,6701
Kohlensaure Magnesia	0,3486
Kieselerde	0,2271
Wasser	4,8264
	99,4108.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin;

von *S. G. Rosengarten.*

Es ist bekannt, dafs Gerhardt*) angiebt, durch Behandlung des Brucin mit Salpetersäure Salpeteräther erhalten zu haben, während Liebig bei Wiederholung des Versuchs eine Flüssigkeit erhielt, deren Eigenschaften von denen des Salpeteräthers abwichen. Vor Kurzem hat Laurent diese Einwirkung von Neuem untersucht, und darüber Folgendes **) mitgetheilt. Er arbeitete mit 15 Grm. Brucin und liefs das sich entwickelnde Gas über Kalk streichen und condensirte es hierauf in einer künstlichen Kältemischung. Er erhielt so einen Gramm einer Flüssigkeit, die leichtflüssig, leichter als Wasser war und den Geruch des Salpeteräthers besafs. Die Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur, die 10° nicht überstieg, rectificirt und hierauf der Analyse unterworfen.

Die Analyse gab 29 pC. Kohlenstoff und 6 pC. Wasserstoff; der Salpeteräther enthält 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff.

Trotz der grofsen Differenz von 3 pC. in dem erhaltenen Kohlenstoff, gestatten diese Resultate dennoch, wie Laurent meint, mit Sicherheit den Schlufs, dafs das bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin entwickelte Gas Salpeteräther ist.

Wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur beendigt, so ist der Rückstand eine orangenrothe Masse, und es gelang Laurent diesselbe zu krystallisiren. (Wie?) Diese Substanz, welche Laurent *Cacothelin* nennt,

---

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 94.

**) Compt. rend. T. XXII p. 633.



gab bei der Analyse (deren Resultate nicht angeführt sind) Zahlen, die zu der Formel C_{42} H_{22} N_4 O_{20} führten. Wenn man zu 1 Aeq. Brucin 3 Aeq. Salpetersäure addirt und 1 Aeq. Salpeteräther und 2 Aeq. Wasser abzieht, so bleibt die Formel des Cacothelins.

Die grofse Abweichung der Zusammensetzung des flüchtigen Products von der des Salpeteräthers machte eine neue Untersuchung wünschenswerth und ich habe mich mit derselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig beschäftigt.

Um das freiwerdende Gas zu bekommen, wurde geschmolzenes Brucin in einer kleinen Retorte mit Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht in der Kälte übergossen. Eine starke Gasentwickelung findet Statt unter Erwärmung. Rothe Dämpfe erscheinen, aber in ganz geringer Menge. Das Gas wurde zuerst durch eine zwei Fufs lange Röhre, die Kalkhydrat enthielt, geleitet und hierauf durch eine eben so lange Chlorcalcium enthaltende. Das Gas brannte mit einer grünen Flamme, färbte Eisenlösung augenblicklich schwarz und wurde mit besonderer Leichtigkeit von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Die Schwefelsäure nimmt nach und nach eine schöne blaue Farbe an, die beim Stehen in eine röthliche übergeht.

Wenn zu der Säure einige Tropfen Wasser gesetzt werden, findet sogleich eine starke Gasentwicklung statt; rothe Dämpfe kommen zum Vorschein, begleitet von dem Geruch der salpetrigen Säure.

Der Mangel an Eis machte, dafs alle Versuche, das Gas zu condensiren, vergebens waren und die hohe Temperatur des diesjährigen Sommers liefs dieses voraussehen.

Das Gas wurde daher analysirt — indem der vorhergehende Apparat mit einer langen Verbrennungsröhre in Verbindung gesetzt wurde. Die Röhre wurde mit dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat so wie gewöhnlich versehen, und theils mit frisch geglühten Kupferspähnen, theils mit Kupferoxyd gefüllt.

Alle Vorsicht, um die hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen, wurde angewandt.

Der Versuch wurde mit etwa 10 Grm. Brucin angestellt.

Ich erhielt 1,1615 CO_2 und 0,719 HO.

Kohlenstoff	0,3167
Wasserstoff	0,0799,

ein Verhältnifs in Aequivalenten wie 4 : 6,05.

6 Grm. Brucin ergaben 0,550 CO_2 und 0,3598 HO.

Kohlenstoff	0,1500
Wasserstoff	0,0399,

ein Verhältnifs in Aequivalenten wie 4 : 6,38.

Diefs entfernt sich weit von den relativen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in den Aetherarten. — Die Reaction kann jedenfalls nicht die einfache von Laurent und Gerhardt vorgeschlagene seyn. Von dem Rückstand wurde ein Theil mittelst Alkohol behandelt — wie es Gerhardt gethan hat — die Farbe nach dem Trocknen war eine rothgelbliche, aber keine schöne Farbe.

Die Analyse davon ergab :

I. 0,2372 Grm. Substanz gaben 0,4497 CO_2 und 0,1182 HO.

II. 0,2287 Grm. Substanz gaben 0,4348 CO_2 und 0,1132 HO.

III. 0,2929 Grm. Substanz gaben bei 0° Thermometer 760 Millim. Barometer 31,565 C.C.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	51,68	51,86
Wasserstoff	5,44	5,51
Stickstoff	13,58	»
Sauerstoff	29,30	»
	100,00.	

Laurent bemerkt, dafs er diesen Körper zu krystallisiren im Stande gewesen war, giebt aber keine Methode an, dieses zu bewerkstelligen. Die einzige Methode, wodurch ich eine an-

sehnliche Menge krystallisirt bekommen konnte, war durch Auflösen in mit Salpetersäure ziemlich stark angesäuertem Wasser. Das Cacothelin krystallisirte in schönen gelben Blättchen — die unter dem Mikroscope eine regelmäfsige krystallinische Form zeigten.

Die Analyse hiervon ergab :

I. 0,2665 Grm. Substanz ergaben 0,5040 CO_2 und 0,1131 HO.

II. 0,1930 Grm. Substanz ergaben 0,3645 CO_2 und 0,0848 HO.

III. 0,3405 Grm. Substanz ergaben bei 0° Thermometer und 760 Millim. Barometer 35,53 C. C. Gas.

In Procenten :

	I.	II.	$C_{42}H_{22}N_4O_{20}$
Kohlenstoff	51,57	51,50	51,43
Wasserstoff	4,75	4,80	4,48
Stickstoff	12,69	„	11,43
Sauerstoff	30,99	„	32,66
	100,00,		100,00.

Die Lösung dieser Substanz, mit salpetersaurem Ammoniak und Silberoxyd versetzt, giebt einen flockigen Niederschlag, so auch mit Quecksilber und Bleisalzen. Beim Erhitzen verpufft das Silbersalz. Das Silber darin wurde mehrmals als Chlorsilber bestimmt, aber ich erhielt nie übereinstimmende Resultate.

Die Reactionen dieses Körpers stimmen mit den von Gerhardt angegebenen überein.

Durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Brucin wurde in dem wässerigen Destillat ein Körper erhalten, der einen eigenthümlichen Geruch besafs und salpetersaures Silber mit einem sehr schönen Spiegel reducirte; durch Kali erlitt er keine Veränderung, es war demnach kein Aldehyd; Ameisensäure zeigte sich ebenfalls nicht darin *).

---

*) Das Destillat, was unter diesen Umständen erhalten wird, besitzt ganz den Geruch des Gases, was unter gleichen Verhältnissen mit

Aus den vorstehenden Versuchen, die nicht als vollendet angesehen werden können, möchte sich nichts destoweniger ergeben, dafs das bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin sich entwickelnde Gas kein reiner Salpeteräther ist, sowie dafs die Formel des Cacothelins nicht die von Laurent vorgeschlagene seyn kann, obgleich in Bezug auf den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich ziemliche Uebereinstimmung zeigt; doch bedarf dieser Körper noch einer weiteren Untersuchung bevor man die Formel desselben feststellen kann. In keinem Falle aber läfst sich die bei dieser Einwirkung stattfindende Reaction durch die einfache von Gerhardt und Laurent vorgeschlagene Gleichung ausdrücken.

Ueber salpetersaure Magnesia und die „Alkoholate" genannten Verbindungen;

von *Paul Einbrodt.*

Man nimmt an, dafs einige Salze fähig sind, Krystalle zu geben, in denen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spielt. Zu ihrer Bildung ist es nach Graham erforderlich, dafs sowoh

---

Salpetersäure sich entwickelt, abgesehen von den anderen Producten, die in letzterem Fall damit gemischt sind. Das durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure erhaltene concentrirte Destillat ist ölartig flüssig, farblos, die Dämpfe desselben sind von erstickendem Geruch, leicht entzündlich, mit blauer, wenig leuchtender Flamme verbrennend. Chlorcalcium scheint sich darin aufzulösen, ohne dafs eine Trennung in zwei Schichten erfolgt. Die genauere Untersuchung dieses merkwürdigen Oxydationsproductes im nächsten Hefte dieser Zeitschrift. *J. L.*

das Salz, als der Alkohol vollkommen wasserfrei seyen; er wandte Alkohol von 0,976 an *).

Dergleichen Verbindungen mit Salzen, die in wasserfreiem Zustande dargestellt werden können, wie Chlorcalcium, salpetersaure Kalkerde, sind denkbar. Dagegen ist es kaum zu begreifen, wie sich unter den angegebenen Bedingungen das Alkoholat der salpetersauren Magnesia bilden soll. Dieses Salz kann nämlich nicht wasserfrei erhalten werden; seine Krystalle mit sechs Atomen Wasser lösen sich in absolutem Alkohol kaum nach Graham, gar nicht nach John. Und dennoch erhält man aus einer Lösung des wasserhaltigen Salzes in nicht ganz wasserfreiem Alkohol Krystalle, welche 73,2 absoluten Alkohols auf 26,8 des hypothetischen trocknen Salzes enthalten sollen! Nimmt man in diesen Krystallen absoluten Alkohol als Ersatz für Krystallwasser an, so hat man vorausgesetzt, dafs jener Alkohol, in welchem man $\dot{Mg}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, 6 Aq. auflöste, diesem Salze alles Wasser entzieht, und dafs demungeachtet zugleich ein anderer Theil desselben Alkohols sich vollkommen entwässert. Eben so unstatthaft ist jene andere Hypothese, dafs in den erhaltenen Krystallen Weingeist, eine gemischte Flüssigkeit, als Ersatzmittel für Krystallwasser auftrete.

Diese Bedenken waren mir nicht eingefallen, als ich vor zwei Jahren das Alkoholat der salpetersauren Magnesia, unter allen bekannten das reichste an Alkohol, aus einer Auflösung des gewöhnlichen sechsfach gewässerten Salzes in beinahe absolutem Alkohol bereitete; meine Absicht war lediglich die, das Präparat zur Demonstration dieser Art von Verbindungen anzuwenden. Ich erwartete, dafs die erhaltenen Krystalle, deren Form nicht weiter beachtet wurde, beim Erwärmen Alkohol ab-

---

*) Siehe Berzelius Jahresbericht IX S. 258. Die Originalabhandlung Graham's in Philos. Mag. und Annals, New ser. IV p. 265 und 331 konnte ich mir nicht verschaffen.

geben würden; es zeigte sich aber, dafs die Salpetersäure schon beim gelindesten Erwärmen sich zersetzte.

Im vergangenen Monat sollte der Versuch wieder vorgezeigt werden; dieses Mal war der Erfolg ein ganz anderer. Am Boden des Gefäfses, worin das Präparat aufbewahrt wurde, hatte sich eine gelbliche Schicht concentrirter wässeriger Lösung gesammelt; die Krystalle waren zusammengesunken, und jeder einzelne bestand nun aus einem Büschel zarter Spiefschen. — Zu dem Versuche wurden solche Büschel genommen, welche, ein paar Tage vorher zwischen Filtrirpapier abgeprefst, seitdem trocken geblieben waren. Beim Erwärmen schmolzen sie ruhig, ohne dafs die Säure sich zersetzte; das geschmolzene Salz konnte selbst eine geraume Zeit gekocht werden, ehe diese Zersetzung eintrat, bis dahin war nur ein schwacher Wachsgeruch bemerkbar; die Dämpfe rochen durchaus nicht nach Alkohol. Die Krystalle waren also kein Alkoholat mehr; ebensowenig konnte ich diese Verbindung der salpetersauren Magnesia für das gewöhnliche Salz mit sechs Atomen Wasser halten, da dieses nach Berzelius *) an der Luft schneller, als irgend ein anderes Salz feucht wird. Zu einem genaueren Versuch, dessen Ergebnifs ich später statt einer Analyse benutzte, nahm ich 11,1624 Grm. zwischen Filtrirpapier möglichst getrockneten Salzes. Es wurde in einem gewogenen Retörtchen sehr schwach erhitzt, bis rothe Dämpfe sichtbar wurden. Nach dem Erkalten gewogen, hatte das Retörtchen mit dem Salze 3,81 Grm. an Gewicht verloren. Die Flüssigkeit, welche in die Vorlage übergegangen war, konnte nicht angezündet werden, schmeckte nicht merklich sauer, röthete aber Lackmuspapier. Sie erwies sich als Wasser, und zeigte deutlich die Reaction der Säuren des Stickstoffs. Auf Platinblech hinterliefs das Wasser eine Spur von mit den Dämpfen fortgerissener Magnesia.

---

*) Lehrbuch, 1te Auflage II. S. 648.

Das rückständige Salz wurde nun so lange erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe vollends aufhörte. Es blieb an Magnesia 1,7794 Grm. Bei der Berechnung nahm ich ihre Menge um 0,0106 Grm. gröfser an; nach meiner Schätzung konnte während, und besonders zu Ende, der Operation ungefähr so viel durch die Dämpfe fortgerissen seyn, dann konnte auch das angewandte Salz nicht für absolut trocken gelten. Wir hatten

also . . . . 1,79 MgO,
diese erfordern ($MgO = 257,752$*), $NO_5 = 675$)
zu ihrer Sättigung . . . . 4,6876 NO^5,
und . . . . 4,6848 HO,

11,1624.

Von dem Alkoholat war folglich das gewöhnliche Hydrat mit 6 Atomen Wasser nachgeblieben**), denn NO^5 hat dasselbe Atomgewicht mit 6 HO. Indessen zeigte dieses Salz neue Eigenschaften, wenn man die älteren Angaben darüber für richtig gelten lassen will.

Gewöhnliches Salz, $\dot{Mg}\ddot{\ddot{N}} + 6$ Aq. Es krystallisirt in vierseitigen *rhombischen* Säulen, die mit einer schiefen Fläche entscheitelt sind (with oblique or truncated summits, Ure's Dictionary). Es zerfliefst an der Luft schneller als irgend ein anderes Salz (Berzelius), langsam (Ure); verliert bei der Schmelzhitze des Blei's 5 Atome Wasser; das nachbleibende einfachgewässerte Salz kann bei dieser Temperatur in geschmolzenem Zustande erhalten werden, ohne dafs es Zersetzung erleidet (Graham).

Das aus dem Alkoholat erhaltene Salz krystallisirt in Nadeln, welche unter dem Mikroscop betrachtet, sich als sehr lange

*) Berechnet nach der Bestimmung von Berzelius und S = 200 angenommen.

**) Nach dem neuen Atomgewicht für Magnesia (Scheerer) berechnet, führt mein Versuch, etwas weniger genau, zu derselben Formel.

Parallelepipeda mit *genau quadratischer* Basis ausweisen. Die Beobachtung liefs sich sehr scharf anstellen, wenn die Krystallspiefschen mit jener concentrirten Lösung bedeckt wurden, die sich am Boden des Glases gesammelt hatte. Ich halte es nur für zufällige Beschädigung (beim Abpressen), wenn ich an einigen Krystallen fast immer nur eine Ecke abgestumpft sah.

Das Salz zerfliefst nicht anders, als *in sehr feuchter* Luft. Eben abgeprefste Krystalle, denen aber noch Feuchtigkeit stellenweise anhing, wie man unter dem Mikroscop sehen konnte, wurden im Laboratorio hingestellt; 3,42 Grm. hatten in fünf Tagen sogar 0,015 Grm. verloren. Eine gröfsere Menge blieb in meiner Wohnung 17 Tage lang unverändert; erst an dem folgenden, einem sehr feuchten Tage, den 3. April n. St., an welchem hier das Eis der beiden Flüsse aufging, wurden sie nafs und zerflossen darauf theilweise. Oben ist schon erwähnt, dafs ein paar Unzen, im Laboratorio aufbewahrt, in zwei Jahren nicht zerflossen waren.

Beim Abdampfen des geschmolzenen Salzes verliert es deutlich einen Theil seiner Säure, gewifs noch unter dem Schmelzpunkt des Blei's, *ehe das fünfte Atom Wasser entfernt ist.* $4{,}6848 \times {}^5/_6 = 3{,}904$; rothe Dämpfe hatten sich gezeigt und Säure war in die Vorlage übergegangen, als der Gewichtsverlust nur 3,81 betrug. Mit dem Fortgang des Abdampfens nahm, wie vorauszusehen war, die Menge des entwickelten Wasserdampfs ab, die Menge der sauren Dämpfe zu; interessant scheint es mir aber, dafs die Abscheidung *beider genau* in demselben Augenblick aufhörte.

Ich glaube nicht, eine allotropische Varietät des bekannten Salzes erhalten zu haben; vielmehr scheint alles darauf zu deuten, dafs die älteren Angaben über Eigenschaften desselben ungenau sind. Das einfach gewässerte Salz ist mehr als problematisch. In Graham's Aufsatz, übersetzt in den Annalen der Pharmacie Bd. XXIX, ist das angegebene Quantum an Wasser

in 27,12 Salz (S. 18 L) offenbar ein Druckfehler. Corrigirt man die Zahl 6,17 zu 11,21 bis 11,61, so erhält man für das krystallisirte Salz ziemlich genau 6 At. Wasser. Bezieht man die Angaben über den Gewichtsverlust dieses Salzes beim Schmelzen, bis zur Bildung von $\dot{M}g\ \dddot{\ddot{N}}$ + Aq. auf diesen corrigirten Wassergehalt, so erweist es sich, dafs auch Graham's rückständiges Salz *mehr* Wasser enthielt, als *einem* Atome Wasser entspricht.

Auch eine Dimorphie des Salzes findet nicht Statt. Ich übergab die concentrirte Lösung, die sich am Boden des Glases gesammelt hatte und eine eigens bereitete, abgedampfte neutrale Lösung der Magnesia in Salpetersäure, meinem Collegen Hrn. Czernay, der in mikroscopischen Beobachtungen sehr geübt ist; er überzeugte mich, dafs jede Lösung von salpetersaurer Magnesia zuerst sehr regelmäfsige quadratische Säulen anschiefsen läfst. Diese legen sich später nach der langen Axe aneinander; auf diese Art entstehende Krystallmassen können dem unbewaffneten Auge als rhombische Säulen erscheinen.

Um nun auf unsern Hauptgegenstand zurückzukommen, so habe ich oben zu zeigen gesucht, es könne sich unmöglich ein Alkoholat der salpetersauren Magnesia bilden, wenn man sich diese Verbindung als aus trockenem Salze und aus absolutem Alkohol bestehend denkt.

Nach ihrer Metamorphose beim Aufbewahren zu urtheilen, scheint sie von Hause aus nichts anders zu seyn, als ein Haufwerk kleiner Krystalle des gewöhnlichen sechsfach gewässerten Salzes, welche eine Lösung des Salzes in Weingeist aufgesogen haben, die mit der Zeit abfliefst und ihren Alkohol verdunsten läfst.

Ueber die Alkoholate im Allgemeinen liegen uns noch zu wenig Thatsachen vor, als dafs man jetzt schon über ihre Constitution sich entschieden aussprechen könnte, indessen scheinen mir folgende Umstände Beachtung zu verdienen.

Alle fünf Salze, die es Graham gelang mit Alkohol zu

Krystallen zu verbinden, nämlich Chlorcalcium, Chlormangan, Chlorzink, salpetersaure Kalkerde und salpetersaure Magnesia sind hygroscopisch in mehr oder minder hohem Grade; ferner war der Alkohol, den Graham anwandte, nicht ganz wasserfrei. Sollte nicht dessen geringer Wassergehalt für die Darstellung der Alkoholate wesentlich nothwendig gewesen seyn? Wenn der Vorgang in allen Fällen darauf beruht, dafs sich zuerst zarte Krystalle eines Hydrats bilden, so werden alle Alkoholate analog demjenigen der salpetersauren Magnesia zusammengesetzt seyn und als blofse Gemenge aufhören, eine besondere Klasse anomaler Verbindungen abzugeben. Schon ihre Zusammensetzung, wie sie Graham fand, spricht gegen ihre Selbstständigkeit. Er bestimmt den Procentgehalt an Alkohol im Alkoholat von:

$CaCl$	zu 59;	demnach die Formel	$4\,CaCl + 7\,C^4H^6O^2$
$MnCl$	„ 47,9;	„ „ „	$4\,MnCl + 5$ „ „ „
$ZnCl$	„ 15;	„ „ „	$4\,ZnCl + 1$ „ „ „
$\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	„ 41,5;	„ „ „	$4\,\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 5$ „ „ „
$\dot{Mg}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	„ 73,2;	„ „ „	$2\,\dot{Mg}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 9$ „ „ „

Diese Formeln tragen wohl kaum das Gepräge der Wahrscheinlichkeit an sich.

Anwendung des Chloroform's bei chirurgischen Operationen;

von *J. H. Simpson*, Med. Dr., Prof. zu Edinburg.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Seitdem ich die Einathmung von Aetherdampf erfolgreich angewandt sah (im verflossenen Januar), hatte ich die Ueber-

zeugung, dafs man später andere Mittel finden würde, welche auf demselben Wege in den Körper eingeführt, mit gleicher Schnelligkeit sich anwenden liefsen. Mit verschiedenen Collegen, die mit der Chemie vertrauter sind als ich, habe ich mich daher mehrmals über die Existenz oder die Entdeckung neuer Mittel besprochen, die fähig wären, durch die Respiration in den Körper gebracht zu werden. Ich habe daher, um einige dem Aetherdampf vorgeworfene Unannehmlichkeiten (namentlich den unangenehmen, anhaltenden Geruch und die nicht selten eintretende Aufregung) zu vermeiden, an mir selbst und an anderen Personen, das Einathmen von verschiedenen anderen flüchtigen Flüssigkeiten, versucht, wie z. B. Aceton, Salpeteräther, die Flüssigkeit der holländischen Chemiker, Benzin und Jodoform *). Weit wirksamer aber als alle diese Substanzen zeigte sich das Chloroform (Formylchlorid) und ich kann jetzt nach mehr als fünfzig Versuchen mit verschiedenen Individuen mit Bestimmtheit dasselbe als das vorzüglichste Mittel bezeichnen.

Chloroform wurde beinah gleichzeitig von Soubeiran und Liebig entdeckt und beschrieben, seine Constitution von Dumas festgestellt; dasselbe wurde schon mehrmals innerlich angewandt, z. B. von Guillot in kleinen Dosen und 100facher Verdünnung. Vor dem Schwefeläther besitzt es zum Hervorbringen von Gefühllosigkeit folgende Vorzüge:

1) Man bedarf weit geringerer Mengen davon, da 100—120 Tropfen Chloroform gewöhnlich genügen, zuweilen selbst noch weniger.

2) Seine Wirkung ist weit rascher und vollständiger, und in der Regel anhaltender. Ich habe meistens nach zwanzig Athemzügen Bewufstlosigkeit eintreten sehen. Daher wird die

*) Bei der Besprechung mit verschiedenen Chemikern nannte mir Dr. Waldie zuerst das Formylchlorid als des Versuchs würdig; ich bin ferner Dr. Gregory und Dr. Anderson verbunden für die gütige Ueberlassung verschiedener Präparate zu diesen Versuchen.

bei allen derartigen Mitteln eintretende anfängliche Aufregung abgekürzt, oder sie tritt vielmehr nicht ein.

3) Das Einathmen und die Einwirkung des Chloroforms ist weit angenehmer, als die des Aethers.

4) Ich glaube, dafs in Betracht der geringeren Menge, die nöthig ist, die Anwendung von Chloroform wohlfeiler ist, als die von Aether. Es ist ferner weniger flüchtig und daher findet ein geringerer Verlust statt; auch pafst es deshalb besser für warmes Clima (W. Gregory).

5) Sein Geruch ist nicht unangenehm, sondern im Gegentheil angenehm; auch haftet der Geruch nicht in dem Grade wie der des Aethers.

6) Da man weniger davon bedarf, so läfst es sich leichter transportiren.

7) Man bedarf keines besonderen Apparates; ein wenig davon auf die innere Seite eines hohlgeformten Schwammes, oder auf ein Taschentuch, das man hierauf über Mund und Nase hält, genügt, um in 1 — 2 Minuten den gewünschten Effect zu erreichen *).

Ich habe Chloroform mit vollkommenem Erfolg beim Ausziehen von Zähnen, Oeffnen von Abscessen, so wie bei der Geburtshülfe angewandt. In neuester Zeit hatte ich durch die Güte des Professor Miller und Dr. Duncan Gelegenheit, die Einathmung von Chloroform bei drei Operationen in dem königl. Krankenhaus in Edinburg anzuwenden. Bei der ersten derselben benutzte ich ein Taschentuch, bei den zwei letzten einen hohlen Schwamm.

Erster Fall. — Ein Knabe von 4 — 5 Jahren, mit Nec-

*) Zu chirurgischen Zwecken ist es vielleicht am besten, ein Tuch in Form eines Gefäfses zu schlagen und den hohlen Theil über die Nase und den Mund des Patienten zu halten. Bei dem ersten bis zweiten Athemzug hält man es am besten etwa ½ Zoll vom Gesicht und bringt es dann näher.



rosis an den Knochen des Unterarms, konnte nur gälisch sprechen, weshalb man ihm nichts auseinandersetzen konnte. Beim Bedecken seines Gesichts mit dem Taschentuch erschrack er und wollte es wegreifsen. Nach wenigen Athemzügen hörte er auf zu schreien und sich zu bewegen und fiel in einen gesunden Schlaf. Es wurde nun ein tiefer Schnitt längst des kranken Knochens gemacht und mit Hülfe der Zange beinah der ganze Radius herausgenommen. Während der ganzen Operation und der folgenden Untersuchung der Wunde mit dem Finger gab der Knabe kein Zeichen von Empfindung von sich. Er schlief noch und wurde in diesem Zustande dem Wärter übergeben. Nach einer halben Stunde fand ich ihn im Bette, wie ein aus einem gesunden Schlafe erwachtes Kind, mit klarem Auge und weit besserem Aussehen, als nach der gewöhnlichen Aetherisation. Auf die Frage eines der gälischen Sprache mächtigen Studenten, bemerkte er, dafs er weder Schmerzen empfunden habe, noch jetzt welche fühle. Als man ihm seinen verwundeten Arm zeigte, war er darüber sehr erstaunt.

Zweiter Fall. — Ein Soldat, mit einer Oeffnung in der Wange, in Folge einer Abblätterung des Unterkiefers, wurde hierauf behandelt. Anfangs suchte er seine Hände frei zu bewegen, aber bald verfiel er in Schlaf und Schnarchen. Es wurde ein frischer Schnitt am Unterkiefer gemacht und die dicht anliegende Bedeckung desselben so abgelöst, dafs man die weicheren Theile der Wange aufheben konnte.

Die Ränder der Oeffnung wurden hierauf wund gemacht und die ganze Schnittlinie durch mehrfache Nähte verbunden. Derselbe Patient hatte früher zwei geringere Operationen von ähnlicher Art ausgehalten, beide waren erfolglos gewesen und schlecht geheilt, wobei er sehr über starke Schmerzen geklagt. In diesem Falle aber bewegte er sich durchaus nicht und als sein Bewufstseyn wiederkehrte, sagte er, dafs er nichts gefühlt habe. Seine erste Handlung, nachdem er halb erwacht war, war plötz-

lich nach dem Schwamme mit Chloroform zu greifen und ihn an den Mund zu bringen, indem er bemerkte, dafs das Einathmen nichts weniger als unangenehm sey. Dieser Fall ist noch defshalb von Interesse, da die Operation an einer Stelle des Mundes vorgenommen wurde, wobei man es für unmöglich hielt, Aether anzuwenden, oder überhaupt einen zusammengesetzten Apparat an den Mund zu bringen.

Dritter Fall. — Ein junger Mann von etwa 22 Jahren, mit Neurosis am ersten Glied der grofsen Zehe und Geschwür der Haut, welche an dieser Stelle so empfindlich war, dafs der schwächste Druck darauf ihn schreien machte. Nach dem Ablegen der Bekleidung, was ihm einige Schmerzen verursachte, wurde das Einathmen begonnen, worauf nach ½ Minute Gefühllosigkeit eintrat und der Patient lag ganz ruhig, während die Amputation der Zehe durch die Mitte des zweiten Knochens stattfand. Das Einathmen wurde nun unterbrochen, worauf die Wundränder durch drei Stiche vereinigt und das Ganze verbunden wurde. Kurze Zeit darauf erwachte der Patient, sah sich um und erklärte dankbar, dafs er während der Operation vollkommen frei von jedem Schmerz oder Uebelbefinden war.

Die ganze Menge von Chloroform, welche bei diesen drei Operation angewandt wurde, betrug ½ Unze.

Ich habe das Chloroform nach folgender Vorschrift bereitet *):

Chlorkalk 4 Pfund
Wasser 12 „
Weingeist 12 Unzen

werden in einer geräumigen Retorte gemischt und so lange destillirt, als noch eine schwere Flüssigkeit übergeht, die im Was-

*) Am zweckmäfsigsten ist 1 Theil Kalkhydrat in 2 Theilen zu zertheilen, Chlor einzuleiten bis alles gelöst ist, dann Kalkmilch zuzusetzen, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und mit Zusatz von 1 Thl. Weingeist der Destillation zu unterwerfen. D. R.



ser untersinkt. Specifisches Gewicht desselben = 1,48, Siedepunkt 61° C. Es ist nicht brennbar und wird durch Destillation mit Kali, Kalk, Schwefelsäure etc. nicht verändert. Seine Formel ist: $C_2\ H\ Cl_3$.

Beobachtungen über einige Erscheinungen in der Vegetation;

von *J. Persoz.*

Während der Jahre 1838, 1839 und 1840 bewohnte ich ein 20 Minuten von Strafsburg gelegenes Landgut und benutzte dabei meine Mufse zu Versuchen über die Vegetation, unter andern zur Kultur von Blumen, namentlich von Dahlien. Nach vielen Versuchen, die zu erwähnen ich für unnöthig halte, war ich dahin gelangt mit Hülfe eines Düngers, der aus dem erschöpften Kalk von Lohgerbern, Aschenrückständen, Asche selbst und einer gewissen Menge von Dammerde und getrocknetem Ochsenblut bestand, den Blumen, die ich zog, eine Kraft und eine Schönheit der Nüancen, wodurch zuweilen neue Varietäten gebildet wurden, zu geben, die sobald wieder verschwand, als der Einflufs des Düngers aufhörte, sich bemerklich zu machen.

Nach meiner Rückkehr in die Stadt suchte ich diese Versuche fortzusetzen; da ich aber nur einen Garten von einigen Quadratmetern zu meiner Disposition hatte, konnte ich nur mit einigen Stöcken von Weinreben und mit Hortensien Versuche anstellen. Ich gebe hier das Resultat der Versuche, die mir ein gewisses Interesse zu bieten scheinen.

Behandlung der Hortensien. Im Jahre 1843 liefs ich in ein Land von Heideerde, das vor der Sonne geschützt lang, 10 Stöcke Hortensien setzen. Während dieses Jahres bot

ihr Wachsthum nichts Besonderes dar, und sie blühten erst im folgenden Jahr. Im Jahre 1844 liefs ich im Herbste diese Stöcke im folgender Weise versetzen.

5 davon in Töpfe von 0,25 Meter Höhe und 0,30 Meter Durchmesser, mit Heideerde gefüllt, die 5 andern in einen Kasten von 1,82 Meter Länge, 0,25 Meter Höhe und 0,26 Meter Breite, mit gewöhnlicher Erde gefüllt, zu der ich vorher eine Mischung von 3 Kilogrammen Beinschwarz, 1,50 Kilogramme käuflicher Salpetersäure und 0,50 Kilogramme phosphorsaures Kali gemischt hatte. Dieser Kasten wurde an der Nordseite meines Hauses befestigt und hatte nur die untergehende Sonne. Die 5 Töpfe, obgleich in ähnlicher Lage, erhielten etwas mehr Sonne.

Schon zu Anfang Juni 1845 bemerkte man eine grofse Verschiedenheit in dem Wachsthum dieser Pflanzen und gegen die Blüthezeit (20. August) war dieselbe schon so grofs, dafs Herr Schattemann, der mich zu dieser Zeit besuchte, sehr daüber erstaunt war.

Im Jahr 1846 war die Entwicklung der Hortensiastöcke, die dem Einflufs der phosphorsauren Salze, unterworfen waren, wunderbar im Vergleich mit den Stöcken die in Heideerde safsen und zwei Jahre vorher vollkommen gleich waren. Es reicht hin zu sagen, dafs an den fünf Stöcken in demselben Kasten nicht weniger als zweihundertachtundsechsig Jahrestriebe sich zählen liefsen, deren Mehrzahl 0,80 Meter Länge besafs, jeder dieser Triebe enthielt mehrere Dolden, von denen einige 20—25 Centimeter Durchmesser hatten. Auch die Blätter bekundeten ein kräftiges Wachsthum; sie waren dunkelgrün, fleischig und nach allen Dimensionen um $\frac{1}{3}$ gröfser als diejenigen, die mir zur Vergleichung dienten.

Ableger aus dem vorhergehenden Jahre, von denen die einen in Heideerde, die andern in eine Mischung von gewöhnlicher Erde mit phosphorsaurem und salpetersaurem Kalk und Kali

gesetzt wurden, zeigen jetzt schon nicht weniger auffallende Unterschiede.

Behandlung der Weinreben. Im Herbste des Jahres 1842 pflanzte ich in etwa zwei Meter Abstand zwei Ableger von Gutedel, die man in den zwei ersten Jahren sehr kurz hielt, um ihnen mehr Stärke in dem Fufs zu geben, am Ende des zweiten Jahres hatten beide eine vollkommen gleichmäfsige Entwicklung. Ich behandelte nun den einen von ihnen auf folgende Weise. Ich brachte an seinen Grund, aber in eine gewisse Entfernung von den Wurzeln 0,5 Kilogramme kieselsaures Kali und 1,5 Kilogramme phosphorsaures Kalkkali, gemengt mit einem gleichen Gewicht von getrocknetem Blut und Gänseexcrementen *).

Von 1845 an nahm das Holz dieses Rebstocks eine solche Entwicklung an, dafs man sagen konnte, man sähe eine kräftige und schnelle Vegetation gepfropft auf eine träge; der Durchmesser des im Jahre 1844 getriebenen Holzes ist 15 Millimeter, der aus dem Jahre 1845 dagegen 23 Millimeter.

Im Jahre 1846 konnte man keinen Vergleich mehr zwischen diesem Weinstock und dem andern sich selbst überlassenen machen. Der Trieb des ersteren im Jahre 1846 erreichte eine Länge von 10,97 Meter und aus neun Schössen erhielt ich 25 Trauben mit grofsen und geprefsten Beeren. Der Trieb des andern Stockes war nur 4,6 Meter, und zwei oder drei Scheine, welche er trug, waren zu Grunde gegangen. Es wird von Interesse seyn zu sehen, bis zu welcher Grenze sich die Wirkung der phosphorsauren Salze auf diesen Weinstock erstrecken wird.

Nach diesen Versuchen mit so weit von einander abweichenden Pflanzen wie Hortensia und Weinrebe, läfst sich der Ein-

---

*) Diese Excremente enthalten noch viel Stärkmehl und Fett.

flufs der angewandten Salze auf die Vegetation nicht bestreiten, und man sieht sogleich die Nothwendigkeit ein, die Wirkung gewisser Körper in dieser Hinsicht kennen zu lernen. Die bis jetzt befolgte Methode der Versuche hatte die widersprechendsten Resultate zur Folge; Resultate, die häufig dem in der Natur Vorgehenden vollkommen widersprachen. Ich will nur einige Beispiele anführen.

Man hat kürzlich nach Versuchen behaupten hören, dafs die Ammoniaksalze die Pflanzen tödteten; andere behaupten im Gegentheil, dafs sie das Wachsthum beförderten. Es ist Thatsache, dafs nach dem Begiefsen der Wurzeln einer Viola, z. B. einer Pensée mit noch so geringen Mengen einer Lösung von essigsaurem, schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak oder von Salmiak, dieselbe zu Grunde geht entweder nach einigen Stunden, oder häufig in kürzerer Zeit. Eine kräftige Cobea Scandens starb gleichfalls sehr bald nach dem Befeuchten ihrer Erde mit einer gewissen Menge von essigsaurem Ammoniak. Doch weifs man sehr wohl, dafs diese Pflanzen, namentlich die ersteren, sehr den Dünger lieben.

Ich habe einen sehr starken und gesunden Weinstock durch häufiges Begiefsen des Grundes mit Urin in weniger als zwei Monaten zu Grunde gehen sehen. Sollte man aus dieser Beobachtung schliefsen, dafs die thierischen Substanzen der Rebe schädlich seyen? Es wäre dies ein grofser Irrthum; weifs man nicht im Gegentheil, dafs für die Rebe es keinen kräftigeren und länger dauernden Dünger giebt als Haut, Knochen oder Hörner von Thieren?

Es ergiebt sich aus den angeführten Versuchen, dafs die Hortensien in Berührung mit beträchtlichen Mengen von phosphorsaurem und salpetersaurem Kalk trefflich gedeihen, und doch habe ich eine Hortensia im vergangenen Juli dadurch zu Grunde gerichtet, dafs ich über ihre Wurzeln ein Gemenge derselben phosphorsauren und salpetersauren Salze brachte, und in dem-

selben Verhältnifs, in dem sie so kräftig trieben, aber zu einer andern Epoche.

Wenn die Agromonen und Chemiker die Versuche Th. von Saussure's über die Wirkungen von Salzlösungen und andern Substanzen auf die Pflanzen im Allgemeinen zu Rathe ziehen, so werden sie natürlich zu der Folgerung gebracht, dafs viele Salze, sowie Zucker und Gummi, die Pflanzen tödten; und doch habe ich mich durch eigne Versuche, die ich später veröffentlichen werde, überzeugt, dafs diese Mittel statt giftig zu wirken, unter gegebenen Bedingungen gegen Pflanzen die Rolle von Nahrungsmitteln spielen können.

Warum soll man daher zweifeln, dafs alle diese sich wisprechenden Versuche nur von der Art und Weise des Versuchs abhängen und weil man sich nicht genug Mühe gegeben hat, die Funktionen der verschiedenen Einflüsse zu entdecken, die auf die Vegetation einwirken?

Welchen Schlufs kann man aus Versuchen ziehen, die in der Absicht angestellt wurden, die Wirkung einer löslichen Substanz auf eine Pflanze zu ermitteln und wobei man dieselbe entweder in der zu prüfenden Lösung leben läfst, oder mit dieser Lösung begiefst? Gewifs keinen, da sowohl in dem einen wie in dem andern Falle man eine wahrhafte Unverdaulichkeit erzeugt, an der die Pflanze zu Grunde geht.

In der Schweiz, dem Lande des flüssigen Düngers, bringt man erst dann den Dung auf die Felder, wenn die Erde ganz mit Feuchtigkeit durchdrungen ist, so dafs die Wirkung desselben auf die Pflanzen weit weniger direct ist. Um daher die Wirkung einer Substanz auf eine Pflanze festzustellen, mufs man zuerst die Art und Weise, wie man sie anzuwenden hat, kennen. Diese Art und Weise läfst sich nur aus der Rolle entnehmen, welche die Substanz zu spielen hat, und es ist diese Art der Versuche, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Vorläufige Notiz über die Spaltung der Cholsäure in Glycocoll und stickstofffreie Säuren;

von *Adolph Strecker*.

Bei der Untersuchung der Zersetzungsproducte, welche die Cholsäure durch Behandlung mit Säuren und Alkalien liefert, habe ich einige Resultate erhalten, welche zur Bestätigung der in meiner Abhandlung über Ochsengalle angeführten Ansichten

beitragen können, und deren vorläufige Mittheilung ich mir deshalb erlaube. Ich fand nämlich die Formel der Cholalsäure (Demarçay's Cholsäure), die beim Kochen der Cholsäure (Gmelin's) mit Alkalien entsteht, durch die Analyse einiger Salze zu $C_{48}\ H_{40}\ O_{10}$. Wenn man von der Zusammensetzung der Cholsäure die Elemente der Cholalsäure abgiebt und 2 Aeq. Wasser hinzutreten läfst, so erhält man genau die Formel des Glycocolls (Leimzucker).

$$\begin{array}{rllll} & C_{52} & H_{43} & N & O_{12} \text{ (Cholsäure)} \\ - & C_{48} & H_{40} & & O_{10} \text{ (Cholalsäure)} \\ \hline & C_4 & H_3 & N & O_2 \\ + & & H_2 & & O_2 \\ \hline & C_4 & H_5 & N & O_4 \text{ Glycocoll (Leimzucker).} \end{array}$$

Ich habe in der That gefunden, dafs beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser die Cholalsäure ebenfalls aus der Cholsäure entsteht und indem ich nach achtstündigem Kochen die Säure nebst dem Baryt durch Schwefelsäure fällte, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat wegnahm und hierauf das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernte, erhielt ich beim Concentriren der wässerigen Flüssigkeit farblose prismatische Krystalle, von süfsem Geschmack, die alle Eigenschaften des Glycocolls besafsen. Durch Kochen mit Kupferoxyd und Fällen des Filtrats mit Alkohol habe ich die schöne blaue Kupferoxydverbindung erhalten, und mich aufserdem noch durch die Elementaranalyse von der Identität des aus der Cholsäure erhaltenen Körpers*) und des Glycocolls überzeugt.

Es liefs sich hiernach erwarten, dafs beim Kochen der Cholsäure mit concentrirten Säuren ebenfalls Glycocoll austrete und es hat sich auch diese Voraussetzung bestätigt; ich habe auch auf diese Art Glycocoll aus Cholsäure dargestellt. Nach sechsstündigem Kochen der Cholsäure mit concentrirter Salzsäure trennte ich die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen harzartigen Körper, dampfte sie vorsichtig zur Trockne ein und behandelte die wässerige Lösung des Rückstandes mit Bleioxydhydrat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Bleioxyd durch Schwe-

---

*) Die Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Substanz gab 0,4384 Substanz, 0,5144 Kohlensäure, 0,2632 Wasser. Ferner gaben 0,1770 Substanz 0,523 Platinsalmiak.

	Leimzucker	
	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	32,0	32,0
Wasserstoff	6,7	6,7
Stickstoff	18,7	18,6.

felwasserstoff entfernt und beim Verdampfen derselben Krystalle erhalten, die sich gleichfalls als Glycocoll auswiesen.

In meiner früheren Abhandlung erwähnte ich beiläufig, dafs die Cholsäure beim Kochen mit concentrirten Alkalien Ammoniak und einen kohlenstoffhaltigen Körper liefere, selbst beim Kochen mit Barythydrat enthält das Destillat etwas Ammoniak und einen Körper von eigenthümlichem Geruch; wie es scheint erleidet das Glycocoll hierbei eine allmählige Zersetzung, wenigstens habe ich beim Kochen von Hippursäure mit Barythydrat, wobei bekanntlich Glycocoll austritt, im Destillat ebenfalls Ammoniak gefunden.

Ich nahm ferner an, dafs beim Kochen mit Säuren aus der Cholsäure Wasser austrete, weil die Salzsäure nach Entfernung des abgeschiedenen Harzes kein Ammoniak enthielt, und der Kohlenstoffgehalt des Harzes durch Abzug von 2 oder 4 Atomen Wasser von der Formel der Cholsäure erhalten werden konnte.

Der bei dem Kochen der Cholsäure mit Salzsäure auftretende harzartige Körper hat je nach der Dauer des Kochens eine andere Zusammensetzung. Das Endproduct hierbei ist Dyslysin (Berzelius) und zuvor entsteht Choloïdinsäure (Demarçay).

Die Zusammensetzung dieser Körper wird genau durch folgende Formeln ausgedrückt:

Cholsäure	C_{52}	H_{43}	N	O_{12}
Glycocoll	C_4	H_5	N	O_4
Cholalsäure	C_{48}	H_{40}		O_{10}
Choloïdinsäure	C_{48}	H_{39}		O_9
Dyslysin	C_{48}	H_{36}		O_6.

Es ist nicht unmöglich, dafs zwischen dem Dyslysin und der Choloïdinsäure noch mehrere bestimmte Verbindungen existiren, die sich durch verschiedenen Wassergehalt unterscheiden, und ich werde diesen Punkt einer genauen Prüfung unterwerfen.

Dieselbe Producte, nämlich Cholsäure, Choloïdinsäure und Dyslycin erhält man aber durch Behandlung der ganzen Ochsengalle mit Säuren, und es ist daher einleuchtend, dafs die *Choleïnsäure*, die schwefelhaltige Säure der Ochsengalle, eine ähnliche Constitution wie die Cholsäure besitzt, mit dem Unterschied jedoch, dafs sie anstatt Glycocoll Taurin, das den ganzen Schwefelgehalt der Choleïnsäure enthält, liefert.

Es gestaltet sich somit die Constitution der Ochsengalle äufserst einfach; sie enthält eine einzige stickstofffreie Säure, gepaart, wenn man sich so ausdrücken darf, mit Glycocoll (Cholsäure) und mit Taurin (Choleïnsäure).

Ausgegeben den 18. December 1847.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXV. Bandes zweites Heft.

Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze;

von Dr. *Ad. Schwarzenberg* *).

Da von den Salzen, welche die Pyrophosphorsäure bildet, bis jetzt nur sehr wenige untersucht worden sind, so war es nicht ohne Interesse, dieselben einer genauern Untersuchung zu unterwerfen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Liebig übernahm ich diese Arbeit, die ich zum Theil im Laboratorium desselben, zum Theil im Laboratorium des Hrn. Hofrath Wöhler ausführte. Die Resultate dieser Arbeit sind folgende:

Pyrophosphorsäure. — Um diese Säure darzustellen, zersetzt man bekanntlich pyrophosphorsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Um sich gröfsere Quantitäten dieser Säure zu bereiten, ist diefs eine mehrere Tage lang dauernde Operation und ich versuchte daher das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen; der Schwefelsäureüberschufs wurde mit Barytwasser ausgefällt. Kam Barytwasser im Ueberschufs hinzu, so blieb der pyrophosphorsaure Baryt in der Säure gelöst; blieb aber noch eine Spur Schwefelsäure bei der Pyrophosphorsäure,

*) Aus dessen Inauguraldissertation.

so war sie binnen 24 Stunden zum gröfsten Theil in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt. Dasselbe geschieht durch eine geringe Menge einer andern Mineralsäure. Unter diesen Umständen mufste ich zum gewöhnlichen Verfahren zurückkehren.

Peligot *) erhielt diese Säure in undeutlichen Krystallen, dem Krümelzucker ähnlich, die aus 2 HO, PO_5 bestanden.

Pyrophosphorsaures Kali. — Graham giebt an, dafs das Salz, welches man durch Glühen von $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ erhält, pyrophosphorsaures Kali sey; löst man es in Wasser, so soll es alle Eigenschaften eines pyrophosphorsauren Salzes haben und beim Erstarren wieder das basische Wasseratom annehmen.

Man stellt es dar, indem man gewöhnliche Phosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat vermischt, aber so, dafs noch etwas freie Phosphorsäure vorhanden ist, die Flüssigkeit also noch äufserst schwach sauer reagirt. Man setzt nun noch mehr Alkohol hinzu, so dafs die Flüssigkeit milchig wird. Nach 24 Stunden hat sich ein dicker, saurer Syrup abgeschieden, welcher ein Gemenge von $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ und $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5$ ist. Dieser Syrup wird in eine Platinschale gebracht, zur Trockne verdampft und geglüht.

Es entsteht neutrales pyrophosphorsaures Kali und metaphosphorsaures Kali, die sich durch die Unlöslichkeit des letzteren in Wasser leicht trennen lassen.

Man hat bei der Darstellung dieses Salzes darauf zu sehen, dafs kein Ueberschufs von Aetzkali hinzukommt, weil sonst $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ durch Alkohol gefällt wird, dem nothwendigerweise Aetzkali anhängt. Beim Glühen entsteht dann 3 KO, PO_5 und

*) Annales de chimie et physique, v. 73. p. 286.

$2\,KO, PO_5$, die sich aber durch Wasser und Alkohol nicht trennen lassen.

Das pyrophosphorsaure Kali ist im geglühten Zustande eine geschmolzene, weifse Masse, die mit der gröfsten Schnelligkeit an der Luft zerfliefst. Seine wässerige Lösung reagirt alkalisch und läfst sich kochen, ohne dafs es in gewöhnlich phosphorsaures Salz umgewandelt wird. Wird es hingegen mit Kalihydrat vermischt, im Wasserbade concentrirt oder gekocht, so geht es in gewöhnlich phosphorsaures Salz über.

Zur Analyse wurde das geschmolzene Salz in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das pyrophosphorsaure Silberoxyd abfiltrirt, geglüht und gewogen. Der Silberüberschufs wurde mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt und das Kali als salpetersaures Salz bestimmt.

0,9428 Grm. geschmolzenes Salz gaben 1,7112 Grm. $2\,AgO, PO_5$ und 1,1465 Grm. salpetersaures Kali.

In 100 Theilen wurde also gefunden :

		Berechnet nach $2\,KO\,PO_5$.	
KO	56,71	94,4	56,93
PO_5	42,71	71,4	43,07
	99,42	165,8	100,00.

Stellt man die syrupdicke Lösung des pyrophosphorsauren Kali über Schwefelsäure zum Eindampfen, so erstarrt sie zu einer blendend weifsen, strahligen Masse.

1,4556 Grm. verloren beim Glühen 0,2055 Grm. HO.

Es wurde gefunden :

		Berechnet nach $2\,KO, PO_5 + 3$ aq.	
$2\,KO, PO_5$	85,89	165,8	86
HO	14,11	27	14
	100,00	192,8	100.

1 Atom Wasser geht unter 100° C. weg.

10*

0,8831 Grm. über Schwefelsäure erstarrtes Salz verlor bei 180° 0,0866 Grm. HO = 9,8 pC.

2 Atomen entspricht 9,79 pC.

Das bei 180° zurückbleibende Salz = 2 KO, PO_5 + aq. ist nicht in c phosphorsaures Salz umgewandelt; denn es fällt salpetersaures Silberoxyd weifs.

Das dritte Atom Wasser geht erst vollständig bei 300° C. weg.

0,8831 Grm. 2 KO, PO_5 + 3 aq. verloren bei 300° C. 0,1241 Grm. HO = 14,05 pC.

Saures pyrophosphorsaures Kali. — Man löst das neutrale Kalisalz in Essigsäure und setzt Alkohol hinzu; es entsteht saures pyrophosphorsaures Kali, das sich als ein Syrup ausscheidet, und essigsaures Kali, das im Alkohol gelöst bleibt.

$$2\ KO,\ PO_5 \text{ und } \overline{Ac},\ HO \text{ geben } \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} PO_5 \text{ und } KO,\ \overline{Ac}.$$

Man giefst die über dem Syrup stehende Flüssigkeit ab und wäscht ihn noch einige Male mit Alkohol ab.

Das saure pyrophosphorsaure Kali wird dann in einer Schale über Schwefelsäure gestellt, worauf es nach einigen Tagen fest wird.

Es ist weifs, zerfliefslich, seine Auflösung in Wasser reagirt sauer und läfst sich kochen, ohne in gewöhnlich phosphorsaures Salz überzugehen.

1,9664 Grm. gaben beim Glühen 0,1402 Grm. HO.

1,7810 Grm. geglühtes Salz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt, gab 1,7295 Grm. 2 MgO, PO_5 = 1,0958 Grm. PO_5.

In 100 Theilen sind also enthalten :

		Berechnet	
KO	37,14	47,2	36,99
HO	7,13	9	7,05
PO_5	55,73	71,4	55,96
	100,00	127,6	100,00.

Pyrophosphorsaures Kaliammoniumoxyd. — Es wird erhalten, wenn man saures phosphorsaures Kali mit Ammoniak übersättigt und über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak eindampft. Es ist weifs, zerfliefslich, seine Auflösung reagirt alkalisch, verliert beim Kochen Ammoniak und geht in saures phosphorsaures Kali über; wird es mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so reagirt die über dem weifsen Niederschlag stehende Flüssigkeit sauer.

Zur Analyse wurde das Salz geglüht und das weggehende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen. Eine andere Quantität wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff fortgeschafft und das Kali als salpetersaures Salz gewogen.

0,7462 Grm. gaben beim Glühen 0,1189 Grm. Wasser und Ammoniak.

0,7462 Grm. gaben 0,2873 Grm. Platin.

1,1506 Grm. gaben 0,8313 Grm. salpetersaures Kali.

In 100 Theilen wurde mithin gefunden :

			berechnet	
KO	33,65	2 KO	94,4	33,56
NH_3	6,61	NH_3	17	6,04
HO	9,33	3 HO	27	9,60
PO_5	50,41	$2PO_5$	142,8	50,80
	100,00		281,2	100,00

nach der Formel :

$$2\,KO,\,PO_5 + \left.\begin{matrix}NH_4\,O\\ HO\end{matrix}\right\}PO_5 + aq.$$

Auch versuchte ich ein dem Phosphorsalz entsprechendes Kalisalz hervorzubringen. Ich vermischte nämlich $2\,KO, HO, PO_5$ mit Salmiak und überliefs das Ganze der freiwilligen Verdunstung. Es hatten sich fast nur Quadratoctaëder von saurem gewöhnlich phosphorsauren Kali gebildet, denen sehr wenige säulenförmige

Krystalle beigemengt waren. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ich saures phosphorsaures Kali mit Ammoniak übersättigte und der freiwilligen Verdunstung überliefs. Die octaëdrischen Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und analysirt.

0,9119 Grm. gaben beim Glühen 0,1209 Grm. Wasser.

0,7720 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt, gab 0,7231 Grm. $2\ MgO,\ PO_5$.

Es wurde also gefunden :

			berechnet	
KO	34,68	KO	47,2	34,55
HO	13,25	2HO	18	13,18
PO_5	52,07	PO_5	71,4	52,27
	100,00		136,6	100,00

nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} 2\ KO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5.$$

Pyrophosphorsaures Natron. — Es entsteht durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons. Es ist zu einem farblosen Glase schmelzbar, das beim Erkalten opak und eckig wird. In Wasser ist es schwerer löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron; seine Auflösung reagirt alkalisch (Clarke).

Es krystallisirt in klinorhombischen Prismen (Haidinger). Die Krystalle bestehen aus :

$$2\ NaO,\ PO_5 + 10\ aq.$$

und verlieren ihr Wasser unter der Glühhitze (Clarke).

Bei 120° getrocknet, verlor es beim Glühen noch 0,3 pC. Wasser; über Schwefelsäure getrocknet, verliert es sein Wasser, das es an der Luft wieder aufnimmt (Blücher).

Durch Kochen mit Phosphorsäure, Schwefel-, Salpeter-,

Salz- oder Essigsäure wird es in gewöhnlich phosphorsaures Natron verwandelt (Stromeyer a. a. O.).

Saures pyrophosphorsaures Natron. — Graham erhielt dieses Salz, indem er das saure phosphorsaure Salz einige Stunden lang gewöhnlich einer Temperatur von 190 bis 204° C. aussetzte; es gingen dabei die 2 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. basisches Wasser fort; es blieb $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ zurück.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich das neutrale Salz, krystallisirtes oder geschmolzenes, diefs ist ganz gleichgültig, in Essigsäure auflöste, wobei eine bedeutende Temperaturerniedrigung eintrat, und dann Alkohol hinzusetzte. Das saure Salz scheidet sich krystallinisch aus, während essigsaures Natron gelöst bleibt. Es wird abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Es stellt ein weifses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver dar; man kann es in mefsbaren Krystallen erhalten, wenn man auf die wässerige Lösung eine Schicht Alkohol giefst, aber so, dafs er sich nicht mit Salzlösung mischt. Seine Auflösung reagirt sauer und kann gekocht werden, ohne sich zu verändern. Mit Natron gesättigt, giebt sie Krystalle von neutralem pyrophosphorsaurem Natron. Salpetersaures Silberoxyd, Bleioxyd und Baryt werden unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure weifs gefällt.

Das Natron wurde bestimmt, indem das Salz mit essigsaurem Bleioxyd, der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat mit Salpetersäure eingetrocknet, geschmolzen und gewogen wurde.

0,8833 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0760 Grm. = 8,6 pC. Verlust.

0,7548 Grm. gaben beim Glühen 0,0625 Grm. Wasser = 8,26 pC.

1,3760 Grm. gaben mit essigsaurem Bleioxyd 3,5951 Grm. 2 PbO, PO_5 und 1,0384 Grm. salpetersaures Natron.

In 100 Theilen sind hiernach enthalten:

		berechnet nach NaO HO, PO_5	
NaO	27,50	31,2	27,95
HO	8,43	9	8,07
PO_5	63,15	71,4	63,98
	99,08	111,6	100,00.

Löst man das gewöhnliche phosphorsaure Natron in Salpetersäure und setzt Alkohol hinzu, so entsteht saures phosphorsaures Natron $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} PO_5$, das sich krystallinisch ausscheidet, und salpetersaures Natron, das gelöst bleibt.

Pyrophosphorsaures Natronkali. — Sättigt man das saure Natronsalz mit kohlensaurem Kali und concentrirt die Lösung bis zu einem dünnen Syrup, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten zu einem Magma von feinen Krystallnadeln, deren Form ein klinorhombisches Prisma zu seyn scheint.

Dieses Salz ist weifs und durchsichtig, seine wässerige Auflösung reagirt alkalisch. Die Krystalle wurden zwischen Papier geprefst und so der Analyse unterworfen.

Es wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, erhitzt und gewogen.

Das erhaltene Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wurde in Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Platinchlorid abgedampft. Das Natriumplatinchlorid wurde vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und aus dem Gewicht des letzteren der Kaligehalt berechnet.

1,3451 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,5663 Grm. Wasser und gaben 0,6918 Grm. K Cl + Na Cl; ferner 1,2668 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Es wurde in 100 Theilen also erhalten :

			berechnet	
KO	18,18	KO	47,2	18,30
NaO	12,08	NaO	31,2	12,10
PO_5	27,64	PO_5	71,4	27,71
HO	42,10	12 HO	108	41,89
	100,00		257,8	100,00

nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} KO \\ NaO \end{matrix}\right\} PO_5 + 12 aq.$$

Pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd. — Pyrophosphorsäure wurde mit Ammoniak übersättigt und Alkohol hinzugesetzt. Die Flüssigkeit wurde trübe und nach 24 Stunden hatten sich die Wände des Glases mit Krystallblättchen überzogen.

Dieses Salz besteht aus kleinen Krystallnadeln, die sich zu Blättchen vereinigt haben; es ist in Wasser leicht löslich und seine Auflösung reagirt alkalisch. Es läfst sich mit Wasser kochen, ohne in phosphorsaures Salz überzugehen, aber es verliert Ammoniak und geht in saures pyrophosphorsaures Salz über. Mit Ammoniak erwärmt, entsteht phosphorsaures Salz; es verhält sich also in dieser Beziehung dem Kalisalz ähnlich. Salpetersaures Silberoxyd wird weifs gefällt und die darüber stehende Flüssigkeit ist neutral. Das Salz wurde über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Chlorammonium getrocknet.

0,7254 Grm. gaben mit Bleioxyd geglüht 0,4190 Grm. PO_5.

0,8483 Grm. gaben mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid zur Trockne verdampft 3,0387 Grm. Platinsalmiak.

Es wurden also gefunden :

			berechnet	
NH_3	27,27	2 NH_3	34	27,55
HO	14,97	2 HO	18	14,58
PO_5	57,76	PO_5	71,4	57,87
	100,00		123,4	100,00

nach der Formel :

$$2\ NH_4O,\ PO_5.$$

Saures pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd. — Löst man das neutrale Salz in Essigsäure und setzt Alkohol hinzu, so scheidet sich das saure Salz als ein dicker Syrup aus, der sich nach einiger Zeit in kleine, perlmutterglänzende Krystallblättchen verwandelt. Das Salz wurde abfiltrirt und mit Alkohol vom essigsauren Ammoniak befreit.

Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung läfst sich kochen, ohne in phosphorsaures Salz überzugehen; sie reagirt sauer. Salpetersaures Silberoxyd wird unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure weifs gefällt.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,6203 Grm. gaben mit Bleioxyd geglüht 0,4134 Grm. Phosphorsäure.

0,0966 Grm. wurden geglüht, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid zur Trockne verdampft; ich erhielt 0,0970 Grm. Platin.

Es wurde also gefunden :

			berechnet	
NH_3	17,24	NH_3	17	15,98
HO	16,12	2 HO	18	16,92
PO_5	66,64	PO_5	71,4	67,10
	100,00		106,4	100,00

nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5.$$

Pyrophosphorsaures Natronammoniumoxyd. — Wird das saure Natronsalz in Wasser gelöst und mit Ammoniak gesättigt, so erhält man, wenn die Lösung über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak abgedampft wird, Krystallprismen, welche in das klinorhombische System zu gehören scheinen.

Dieser Körper ist weifs, leicht löslich in Wasser, verliert beim Kochen Ammoniak und geht in saures pyrophosphorsaures Natron über.

0,7026 Grm. gaben beim Glühen 0,4093 Grm. metaphosphorsaures Natron, denn 0,9013 Grm. geglühtes Salz, ähnlich wie das saure Natronsalz analysirt, gaben 0,7463 Grm. salpetersaures Natron = 30,31 pC. Natron; das metaphosphorsaure Natron enthält der Theorie nach 30,4 pC. Natron.

0,2601 Grm. in einer Röhre geglüht und das Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, gab mit Platinchlorid zur Trockne verdampft, 0,3483 Grm. Platinsalmiak.

In 100 Theilen wurde hiernach gefunden:

			berechnet	
NaO	17,70	NaO	31,2	17,97
NH_3	10,18	NH_3	17	9,79
PO_5	40,55	PO_5	71,4	41,12
HO	31,57	6 HO	54	31,12
	100,00		173,6	100,00

nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} NaO \\ NH_4\,O \end{matrix}\right\} PO_5 + 5\ aq.$$

Pyrophosphorsaurer Baryt. — Man fällt Chlorbarium mit pyrophosphorsaurem Natron. Pyrophosphorsäure wird durch Barytwasser gefällt.

Er ist ein amorphes, weifses Pulver, das etwas in Wasser löslich ist. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen ihn auf; in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich. Er ist in schwefelige Säure haltigem Wasser löslich; aber 24 Stunden der Luft ausgesetzt, hat sich schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen, während Phosphorsäure frei geworden ist. Dieses Salz ist in viel Pyrophosphorsäure löslich.

1,2015 Grm. geglühtes Salz gab in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 1,2453 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,4513 Grm. bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0583 Grm. Wasser = 4,02 pC.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden:

		berechnet nach $2\,BaO, PO_5$.	
BaO	68,08	153,2	68,21
PO_5	31,92	71,4	31,79
	100,00	224,6	100,00

Der Formel :

$$2\,BaO, PO_5 + aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 3,85 pC.

Pyrophosphorsaurer Strontian. — Wird salpetersaurer Strontian mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt, so erhält man in der Kälte ein amorphes, weifses Pulver. Erwärmt man aber die Flüssigkeiten, so verwandelt sich der amorphe Niederschlag in kleine Krystalle. Sie haben eine weifse Farbe, sind etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure und unlöslich in Essigsäure, sowie in pyrophosphorsaurem Natron.

0,8146 Grm. im Wasserbade getrocknet, verlor beim Glühen 0,0388 Grm. Wasser = 4,76 pC.

0,5997 Grm. bei 110° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0192 Grm. Wasser = 3,36 pC.; über 100° C. erhitzt, fängt also das Krystallwasser schon an fortzugehen.

1,4167 Grm. geglühtes Salz gaben in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, 1,4847 Grm. schwefelsauren Strontian.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz sind also gefunden worden :

		berechnet nach $2\,SrO, PO_5$.	
SrO	59,22	104	59,19
PO_5	40,78	71,4	40,71
	100,00	175,4	100,00

Die Formel :

$$2\,SrO, PO_5 + aq.$$

verlangt einen Wassergehalt von 4,88 pC.

Pyrophosphorsaurer Kalk. — Chlorcalcium wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. So dargestellt ist er ein amorphes, weifses Pulver. Löst man dieses amorphe Salz in mit schwefeliger Säure gesättigtem Wasser auf und erwärmt die Lösung, so scheidet sich, je nachdem die schwefelige Säure entweicht, das Kalkpyrophosphat in krystallinischen Krusten auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, die sich, wenn sie schwerer werden, zu Boden setzen.

Uebergiefst man das krystallinische Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht salpetersaurer Kalk und weifses pyrophosphorsaures Silberoxyd, ein Beweis, dafs es unveränderte Pyrophosphorsäure enthält.

Beide Salze sind etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure und Salzsäure, aber unlöslich in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron.

Kalkwasser wird durch Pyrophosphorsäure gefällt, und der Niederschlag ist in viel Pyrophosphorsäure löslich.

0,7180 Grm. amorphes Salz bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0678 Grm. Wasser = 9,44 pO.

1,0839 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, gaben beim Glühen 0,1066 Grm. Wasser = 9,83 pC.

0,6970 Grm. bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0482 Grm. Wasser = 6,91 pC.

I. 0,6488 Grm. geglühtes, aus Chlorcalcium und pyrophosphorsaurem Natron dargestelltes Salz, gaben in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt, 06899 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,9685 Grm. geglühtes Salz, aus Kalkwasser und Pyrophosphorsäure erhalten, gaben ebenso analysirt, 1,0512 Grm. schwefelsauren Kalk.

III. 0,4498 Grm. krystallinisches, geglühtes Salz gaben 0,4764 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

	I.	II.	III.
CaO	43,77	44,68	43,59
PO_5	56,23	55,32	56,41
	100,00	100,00	100,00

entsprechend der Formel :

$$2\ CaO,\ PO_5$$

welche verlangt :

2 CaO	56	43,96
PO_5	71,4	56,04
	127,4	100,00.

Die Formel :

$$2\ (2\ CaO,\ PO_5) + 3\ aq.$$

fordert 9,58 pC. Wasser; diefs ist das bei 100° getrocknete Salz.

Bei 110° getrocknet, entspricht ihm die Formel :

$$2\ CaO,\ PO_5 + aq.$$

welche einen Wassergehalt von 6,61 pC. verlangt.

Pyrophosphorsaure Magnesia. — Wach*) giebt an, dafs schwefelsaure Magnesia nur bei Gegenwart von Ammoniaksalzen durch pyrophosphorsaures Natron gefällt werde. Ich habe diefs nicht so gefunden.

Schwefelsaure Magnesia mit pyrophosphorsaurem Natron vermischt, giebt einen amorphen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, ber beim Trocknen ebenso zusammenbackt.

Löst man dieses Salz in schwefeliger Säure auf und kocht, so erhält man es als ein krystallinisches Pulver; es enthält die Phosphorsäure noch als Pyrophosphorsäure.

*) Schweigger, Journ. Bd. 59. S. 297.

Bringt man Magnesia in eine Lösung von saurem Natronsalz, so löst sich dieselbe auf; beim Erwärmen aber scheidet sich die pyrophosphorsaure Magnesia aus, so dafs gewöhnlich die ganze Masse wie gelatinirte Kieselsäure aussieht.

Dieses Salz ist etwas in Wasser löslich, vollkommen in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und pyrophosphorsaurem Natron.

0,9456 Grm. amorphes Salz bei 100° getrocknet, verlor beim Glühen 0,1922 Grm. = 20,32 pC. Wasser.

1,0007 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, verlor beim Glühen 0,2087 Grm. = 20,64 pC. Wasser.

0,7387 Grm. geglühtes amorphes Salz gaben, in Salzsäure gelöst, beinahe bis zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak gefällt, 0,7327 Grm. 2 MgO, PO_5.

0,7445 Grm. geglühtes krystallinisches Salz, ebenso analysirt, gab 0,7425 Grm. 2 MgO, PO_5.

Im wasserfreien Zustande enthält dieses Salz also :

	Amorphes	Krystallinisches
MgO	35,61	35,8
PO_5	63,57	63,9
	99,18	99,7

entsprechend der Formel :

$$2\ MgO,\ PO_5,$$

welche verlangt :

2 MgO	40	35,9
PO_5	71,4	64,1
	111,4	100,0.

Die Formel :

$$2\ MgO,\ PO_5 + 3\ aq.$$

verlangt einen Wassergehalt von 19,52 pC.

Pyrophosphorsaure Thonerde. — Man fällt die wässerige Lösung von sublimirtem Chloraluminium mit pyrophos-

phorsaurem Natron; die Flüssigkeit ist nach dem Fällen neutral.

2 Al_2 Cl_3 und 3 (2 NaO, PO_5) geben (2 Al_2 O_3, 3 PO_5) und 6 NaCl. Sie ist amorph, weifs, dem Thonerdehydrat ähnlich; sie löst sich in Mineralsäuren und in pyrophosphorsaurem Natron; nicht in Essigsäure (Wittstein); sie ist in schwefeliger Säure löslich, wird aber beim Kochen unkrystallinisch gefällt. Die neutrale pyrophosphorsaure Thonerde ist in Ammoniak sowie in Kali löslich.

Löst man das Thonerdesalz aber in Chlorwasserstoffsäure und fällt nun mit Ammoniak, so löst sich keine Thonerde, wenn das Ammoniak auch in bedeutendem Ueberschufs zugesetzt wird; ein Theil der Phosphorsäure bleibt aber beim Ammoniak in Lösung. Diese auf den ersten Blick sonderbaren Verhältnisse haben darin ihren Grund, dafs neutrale pyrophosphorsaure Thonerde im Ammoniak löslich ist, aber nicht basisch pyrophosphorsaure Thonerde. Löst man nämlich die pyrophosphorsaure Thonerde in Salzsäure, so entsteht, man kann es sich wenigstens so denken, Chloraluminium und Pyrophosphorsäure; setzt man Ammoniak hinzu, so bildet sich pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd und basisch pyrophosphorsaure Thonerde.

Wird ein auflösliches Thonerdesalz mit phosphorsaurem Natron gefällt, so löst sich die entstandene phosphorsaure Thonerde ebenfalls in Ammoniak auf. Eine Lösung von phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure verhält sich zu Ammoniak ebenso wie das pyrophosphorsaure Salz.

Das Salz wurde nach der Methode von Otto analysirt.

0,9619 Grm. bei 110° getrocknet, verloren durch Glühen 0,2192 Grm. Wasser = 22,78 pC.

0,7311 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Kalkerde versetzt, gab

2 MgO, PO_5 + xMgO = 0,7794 Grm.*)

*) Die beigemengte Magnesia rührte von mitgefällter weinsaurer Magnesia her.

Diefs wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gefällt; es wurde erhalten :

$$2\,MgO,\ PO_5 = 0{,}7961 \text{ Grm.}$$

der erhaltene Ueberschufs = 0,0167 Grm. ist Phosphorsäure, welchem 0,0264 Grm. 2 MgO, PO_5 entspricht; diefs mufs von 0,7961 Grm. 2 MgO, PO_5 abgezogen werden. Es wurde also erhalten : 0,7697 Grm. 2 MgO, PO_5.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

			berechnet	
Al_2O_3	32,52	2 Al_2O_3	102,8	32,43
PO_5	67,48	3 PO_5	214,2	67,57
	100,00		317,0	100,00

Der Formel :

$$2\,Al_2O_3,\ 3\,PO_5 + 10\ aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 22,11 pC.

Pyrophosphorsaures Chromoxyd. — Krystallisirter Chromalaun wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. Geschieht diefs bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man einen schmutzig rothen Niederschlag; wendet man hingegen kochende Chromalaunlösung an, so erhält man ein hellgrünes Präcipitat.

Dieses Salz ist in pyrophosphorsaurem Natron, sowie in starken Mineralsäuren löslich; auch schwefelige Säure haltiges Wasser löst es auf, in der Wärme wird es aber wieder amorph niedergeschlagen; Aetzkali löst es ebenfalls.

Bei 100° C. getrocknet, nimmt es eine dunkler grüne Farbe an, die beim Glühen und Erkalten wieder heller wird.

Zur Analyse wurde es in einem Platintiegel mit chlorsaurem Kali oxydirt, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure stark erhitzt, um die Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure zu verwandeln, dann mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

0,5255 Grm. geglühtes Salz gab 0,4800 Grm. 2 MgO, PO_5; (etwas chromhaltig).

0,9261 Grm. Salz bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1292 Grm. Wasser = 13,95 pC.

In 100 Theilen enthält das wasserfreie Salz also :

			berechnet	
Cr_2O_3	41,46	$2\ Cr_2O_3$	160	42,76
PO_5	58,54	$3\ PO_5$	214,2	57,24
	100,00		374,2	100,00

Der Formel :

$$2\ Cr_2O_3,\ 3\ PO_5 + 7\ aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 14,4 pC.

Pyrophosphorsaures Manganoxydul. — Schwefelsaures Manganoxydul wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt.

Es ist ein amorphes, weifses Pulver, ist in starken Mineralsäuren, sowie in pyrophosphorsaurem Natron löslich. Durch Aetzkali wird es zersetzt. Löst man es in schwefelige Säure haltendem Wasser und kocht diese Lösung, so erhält man es in schönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und mit Ammoniumsulphhydrat digerirt. Das Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt.

0,6732 Grm. geglühtes Salz gaben 0,3626 Grm. MnO, Mn_2O_3.

0,6720 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben beim Glühen 0,1112 Grm. Wasser = 16,54 pC.

0,2504 Grm. bei 120° C. getrocknet, gaben beim Glühen 0,0150 Grm. Wasser = 6,0 pC.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet nach 2 MnO, PO_5.	
MnO	50,15	72	50,2
PO_5	49,85	71,4	49,8
	100,00	143,4	100,0.

Dem bei 100° getrockneten Salz entspricht die Formel :

$$2\ MnO,\ PO_5 + 3\ aq.,$$

welche einen Wassergehalt von 15,86 pC. verlangt.

Dem bei 120° getrockneten Salz entspricht

$$2\ MnO,\ PO_5 + aq.,$$

welches einen Wassergehalt von 5,9 pC. verlangt.

Otto*) hat durch Fällen von Manganchlorür mit überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak ein krystallinisches, weifses Salz erhalten, das nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} MnO \\ NaO \end{matrix}\right\} PO_5 + \left.\begin{matrix} MnO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} PO_5 + 6\ aq.$$

zusammengesetzt ist.

Pyrophosphorsaures Zinkoxyd. — Man fällt schwefelsaures Zinkoxyd durch pyrophosphorsaures Natron. Es bildet eine amorphe, weifse, voluminöse Masse, die beim Trocknen ähnlich wie Thonerdehydrat zusammenschrumpft. Leitet man in das in Wasser aufgeschlemmte Pulver schwefelige Säure, so löst es sich auf und beim Kochen wird es aus dieser Lösung als ein schweres, schön krystallinisches, weifses Pulver gefällt. Dieses krystallinische Pulver mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron gekocht, giebt pyrophosphorsaures Natron, zum Beweis, dafs es unveränderte Pyrophosphorsäure enthält.

Das amorphe sowohl, wie auch das krystallinische Salz sind in Säuren und Kalilauge löslich; Ammoniak löst sie ebenfalls und Alkohol fällt hieraus eine syrupartige Masse.

Dieses Salz ist schmelzbar und zwar in der äufsern Löthrohrflamme zu einer opaken, weifsen Kugel, die nach dem Schmelzen in der innern Flamme, ohne bedeutenden Zinkbeschlag zu geben, wasserhell und durchsichtig wird.

Durch Glühen dieses Salzes in einem Strome von Wasserstoffgas erhält man Sublimate von metallischem Zink und phos-

---

*) Journ. für pract. Chemie II. 418.

phoriger Säure, während sich etwas Phosphorwasserstoff entwickelt, das man leicht an der grünen Flamme des angezündeten Gases erkennen kann und daran, dafs Sublimatlösung gelblich wird. Es bleibt eine weifse Masse zurück, die Phosphorsäure und Zinkoxyd enthält.

0,6618 Grm. geglühtes krystallinisches Salz gaben, in ClH gelöst, mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt, das Schwefelzink in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, 0,3585 Grm. ZnO.

0,7250 Grm. krystallinisches Salz bei 100° getrocknet, gab beim Glühen 0,0612 Grm. Wasser = 8,44 pC.

0,7678 Grm. geglühtes amorphes Salz mit dem sechsfachen Gewicht kohlensaurem Natronkali geschmolzen, gab alkalihaltiges Zinkoxyd; diefs wurde in Salzsäure gelöst und kochend mit mit kohlensaurem Natron gefällt; es wurde erhalten 0,4105 Grm. ZnO.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden:

	Krystallinisches	Amorphes
ZnO	54,17	53,46
PO_5	45,83	46,54
	100,00	100,00

entsprechend der Formel:

$$2\ ZnO,\ PO_5,$$

welche verlangt: 52,96 Zinkoxyd.

Der Formel:

$$2\ (2\ ZnO,\ PO_5) + 3\ aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 8,17 pC.

Vermischt man Zinkchlorür mit Ammoniak, Salmiak und pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach Bette *) aus 3 $(2\ ZnO,\ PO_5) + 2\ NH_3 + 9$ aq. besteht.

*) Annalen der Pharm. Bd. 15. S. 129.

Pyrophosphorsaures Kadmiumoxyd. — Schwefelsaures Kadmiumoxyd wurde durch das Natronsalz gefällt. Dieses Salz ist ein weifses, schwer zu Boden sinkendes Pulver, welches in Ammoniak, pyrophosphorsaurem Natron und Säuren löslich, in Aetzkali unlöslich ist. Durch Glühen in einem Wasserstoffstrome entstehen ähnliche Producte, wie beim Zinksalze. In schwefeliger Säure löst es sich und wird beim Kochen als perlmutterglänzende Blättchen gefällt.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelcadmium auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und gewogen.

1,3124 Grm. bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1181 Grm. Wasser = 8,99 pC.

1,1960 Grm. geglühtes Salz gab 0,8564 Grm. Schwefelcadmium.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

		berechnet nach $2\,CdO, PO_5$	
CdO	63,65	128	64,19
PO_5	36,35	71,4	35,81
	100,00	199,4	100,00

Der Formel :

$$2\,CdO, PO_5 + 2\,aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 8,28 pC.

Pyrophosphorsaures Eisenoxydul. — Vermischt man ein Eisenoxydulsalz mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich an der Luft sogleich grünlich, später braun färbt.

Ein dem Otto'schen Mangansalz analoges konnte ich nicht hervorbringen.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd. — Man erhält es, wenn man sublimirtes Eisenchlorid in Wasser löst und mit pyrophosphorsaurem Natron fällt; die darüber stehende Flüssigkeit ist

neutral; denn fällt man säurefreies Eisenchlorid mit etwas in Ueberschufs zugesetztem, pyrophosphorsauren Natron und setzt dann kohlensaures Ammoniak hinzu, so löst sich das pyrophosphorsaure Eisenoxyd ohne das geringste Aufbrausen auf, während das Umgekehrte beim Fällen mit phosphorsaurem Natron stattfindet.

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd stellt ein beinahe weifses, etwas gelbliches Pulver dar, das beim Erhitzen auf 100° C. gelber wird und nach dem Glühen wieder heller. Es ist in Säuren und phosphorsaurem Natron löslich, ebenso im Ammoniak, in letzterem mit gelber Farbe; es ist unlöslich in Essigsäure, schwefeliger Säure und Salmiak. Löst man es in Salzsäure, ohne zu kochen, und fällt mit Ammoniak, so löst sich der Niederschlag vollkommen im überschüssigen Ammoniak auf, verhält sich also in dieser Beziehung vom Thonerdesalz verschieden. Von kohlensaurem Ammoniak wird es farblos gelöst, während phosphorsaures Eisenoxyd gelb gelöst wird.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es unvollkommen zersetzt. Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

1,2841 Grm. bei 110° C. getrocknet, verloren beim Glühen 0,2268 Grm. Wasser = 17,66 pC.

0,7797 Grm. geglühtes Salz gaben 0,0792 Grm. $2\,MgO, PO_5$.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde also gefunden :

			berechnet	
Fe_2O_3	41,7	$2\,Fe_2O_3$	156	42,13
PO_5	58,3	$3\,PO_5$	214,2	57,87
	100,0		370,2	100,00.

Die Formel :

$$2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 + 9\,aq.$$

verlangt einen Wassergehalt von 17,95 pC.

Fällt man salzsäurehaltiges Eisenchlorid mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man phosphorsaures Eisenoxyd, wie folgende Analyse ergiebt und wie das Verhalten zu gewöhnlich phosphorsaurem Natron zeigt; man erhält nämlich beim Kochen mit diesem Salze kein pyrophosphorsaures Natron, was aber mit dem vorhergehenden Salze stattfindet.

0,4533 Grm. geglühtes Salz in Salzsäure gelöst, mit NH_3 und Schwefelammonium gefällt, das Schwefeleisen in Salpetersalzsäure gelöst, gab mit Ammoniak gefällt 0,2352 Grm. Fe_2O_3.

In 100 Theilen wurde gefunden:

			berechnet	
Fe_2O_3	51,66	Fe_2O_3	78	52,2
PO_5	48,34	PO_5	71,4	47,8
	100,00		149,4	100,0.

Pyrophosphorsaures Bleioxyd. — Essigsaures Bleioxyd wurde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt. Es ist ein amorphes, weifses Pulver, das in Salpetersäure, Aetzkali und pyrophosphorsaurem Natron löslich, in Ammoniak, Essigsäure und schwefeliger Säure unlöslich ist.

Zur Analyse wurde dieses Salz in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt.

2,1714 Grm. bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0635 Grm. Wasser = 2,92 pC.

2,0315 Grm. geglühtes Salz gaben 2,1036 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden:

		berechnet nach $2PbO, PO_5$.	
PbO	76,29	224	75,83
PO_5	23,71	71,4	24,17
	100,00	295,4	100,00.

Der Formel:

$$2\ PbO,\ PO_5 + aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 2,95 pC. Erhitzt man dieses Salz über 100° C., so wird es wasserfrei.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd. — Man fällt ein auflösliches Kupfersalz mit pyrophosphorsaurem Natron. Es ist ein amorphes grünlichweifses Pulver, das bei 100° C. getrocknet, eine dunkelblaue Farbe annimmt und nach dem Glühen heller blau wird. Mineralsäuren und Ammoniak lösen es auf, ebenso pyrophosphorsaures Natron; Aetzkali zerlegt es beim Kochen in Kupferoxyd und phosphorsaures Kali.

Ich versuchte mit Hülfe von schwefeliger Säure das Kupferoxydulsalz hervorzubringen, jedoch vergebens. Die schwefelige Säure löst das Kupferoxydsalz mit blauer Farbe auf und läfst es beim Kochen, ohne seine Zusammensetzung zu verändern, wieder fallen. Das niedergefallene Salz ist aber krystallinisch und zeigt dieselbe Farbe und das sonstige Verhalten des amorphen Salzes. Dieses sonderbare Verhalten der schwefeligen Säure, die hier ähnlich wie Wasser auf ein auflösliches Salz wirken mufs, veranlafste mich, ihre Wirkung auf einen grofsen Theil der übrigen pyrophosphorsauren Salze zu untersuchen; bei dieser Behandlung erhielt ich in den meisten Fällen die Salze krystallinisch. Schwefelige Säure ist auch auf die Lösung dieses Salzes in Ammoniak ohne Wirkung.

Setzt man zur ammoniakalischen Lösung dieses Salzes Traubenzucker, so erhält man ein Gemenge von metallischem Kupfer und phosphorsaurem Kupferoxydul.

Zur Analyse wurde das Kupferoxydsalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelkupfer in Salpetersalzsäure gelöst und in der Siedehitze mit Kalihydrat gefällt.

Leitet man in der Glühhitze einen Strom von Wasserstoffgas über dieses Salz, so entsteht Phosphorkupfer ($Cu_4\ P$), ein

Sublimat von phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoffgas und Wasser.

0,3683 Grm. krystallinisches Salz bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,0415 Grm = 11,28 pC. Wasser.

0,8186 Grm. geglühtes krystallinisches Salz gab 0,4330 Grm. CuO.

0,9304 Grm. amorphes Salz bei 100° C. getrocknet, verlor beim Glühen 0,1076 Grm. Wasser = 11,56 pC.

0,4466 Grm, amorphes, geglühtes Salz gab 0,2327 Grm. CuO.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden

	Amorphes	Krystallinisches
CuO	52,1	52,89
PO_5	47,9	47,11
	100,0	100,00

entsprechend der Formel :

$$2 . CuO, PO_5,$$

welche verlangt : 52,84 Kupferoxyd.

Der Formel :

$$2 CuO, PO_5 + 2 aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 10,62 pC.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydammoniak. — Löst man das vorhergehende Salz in Ammoniak und setzt Alkohol hinzu, aber so, dafs er sich nicht mit der lasurblauen Flüssigkeit mischt, so entsteht nach und nach an den Wandungen des Gefäfses eine ultramarinblaue, warzenförmig gruppirte Krystallisation. Die Kryställchen werden beim Glühen braun; sie lösen sich schwer in Wasser. Sie wurden über einem Gemenge von Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet.

0,3515 Grm. geglüht gab, wobei das Weggehende in Salzsäure aufgefangen wurde, mit Platinchlorid 0,2396 Grm. Platin.

0,5637 Grm. gaben beim Glühen 0,1345 Grm. Wasser und Ammoniak. 0,5637 Grm. gab 0,2636 Grm. CuO.

In 100 Theilen wurde gefunden :

			berechnet	
CuO	46,76	8 CuO	320	47,46
NH_3	11,39	4 NH_3	68	10,08
PO_5	31,14	3 PO_5	214,2	31,77
HO	10,17	8 HO	72	10,69
	100,00		674.2	100,00

nach der Formel :

$$3\ (2\ CuO,\ PO_5) + 2\ (CuO,\ 2\ NH_3) + 8\ aq.$$

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul. — Schwefelsaures Nickeloxydul wurde mit dem Natronsalz zersetzt. Es ist ein hellgrünes Pulver, das nach dem Glühen gelb ist. In Mineralsäuren, pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak ist es löslich ; war das Nickel kobalthaltig, so fällt Alkohol aus der ammoniakalischen Lösung nur die Kobaltverbindung, während die Nickelverbindung gelöst bleibt.

Löst man dieses Salz in schwefeliger Säure und kocht, so fällt diese Verbindung krystallinisch nieder; war es kobalthaltig, so wird zuerst nur krystallinisches Kobaltsalz gefällt, später erst das Nickelsalz.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es unvollständig zersetzt. Zur Analyse wurde es mit genanntem Salze geschmolzen, das gelbe phosphorsäurehaltige Nickeloxydul gewogen, in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und Bittersalz versetzt; das Gewicht der Phosphorsäure in der erhaltenen 2 MgO, PO_5 wurde vom Gewicht des erhaltenen Nickeloxyduls abgezogen.

0,8514 Grm. bei 110° getrocknet, verlor beim Glühen 0,2218 Grm. Wasser = 26,05 pC.

0,6296 Grm. geglühtes Salz gab 0,3293 Grm. Phosphorsäure enthaltendes Nickeloxydul; hieraus wurde erhalten 0,0100 Grm. 2 MgO, PO_5 = 0,0063 Grm. PO_5; also NiO = 0,3230 Grm.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz wurde gefunden :

			berechnet	
NiO	51,3	2 NiO	75	51.23
PO_5	48,7	PO_5	71,4	48,77
	100,0		146,4	100,00.

Der Formel :

$$2\ NiO,\ PO_5 + 6\ aq.$$

entspricht ein Wassergehalt von 26,94 pC.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul — Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde mit dem Natronsalz gefällt. Es ist ein schweres, weifses, krystallinisches Pulver, das in Salpetersäure löslich ist. Beim Rothglühen hinterläfst es metaphosphorsaures Quecksilberoxyd.

Die Eigenschaft, durch Salzsäure zersetzt zu werden, wurde zur Analyse dieses Salzes benutzt.

H. Rose und Stromeyer geben an, dafs es sich schwärze mit pyrophosphorsaurem Natron und dafs es sich dann auflöse. L. Gmelin giebt an, es schwärze und löse sich nicht. — Frisch gefälltes pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul ist im überschüssigen Natronsalz löslich; kocht man die Lösung, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab; trocknet man das Quecksilbersalz bei 100° C., so ist es in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich und schwärzt sich damit.

1,8587 Grm. bei 100° getrocknet, gab 1,7555 Grm. $Hg_2\ Cl$.

In 100 Theilen wurde gefunden :

$Hg_2\ O$	83,45	$2\ Hg_2\ O$	83,45
PO_5, HO	16,55	PO_5, HO	16,55
	100,00.		100,00.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxyd. — Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron; zu-

erst bekommt man einen weifsen Niederschlag, der wahrscheinlich eine Verbindung von pyrophosphorsaurem Quecksilberoxyd ist. Setzt man mehr Natronsalz hinzu, so wird der Niederschlag gelblichroth.

In pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich, in Säuren löslich, von Aetzkali wird er zersetzt. Mit phosphorsaurem Natron gekocht, entsteht pyrophosphorsaures Natron.

Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür gefällt.

Quecksilberchlorid wird nicht durch pyrophosphorsaures Natron gefällt.

1,1030 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,7872 Grm. Hg. Diefs macht in 100 Theilen :

			berechnet	
HgO	77,07	2 HgO	216	75,16
PO_5	22,93	PO_5	71,4	24,84
	100,00		287,4	100,00.

Pyrophosphorsaures Wismuthoxyd. — Mit Essigsäure versetztes salpetersaures Wifsmuthoxyd wurde mit dem Natronsalz niedergeschlagen; das Präcipitat ist weifs, amorph und voluminös, verwandelt sich aber binnen 24 Stunden in ein krystallinisches, schweres Pulver. Unter dem Mikroscop sah man deutlich zweierlei Krystalle, so dafs ich es nicht der Mühe werth gehalten habe, dieselbe zu analysiren.

Kocht man Wifsmuthoxyd mit saurem Natronsalz, so löst sich eine nicht unbedeutende Menge davon.

Pyrophosphorsaures Antimonoxyd. — Kocht man Antimonoxyd mit saurem Natronsalz, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr viel Antimonoxyd aufgelöst enthält; über Schwefelsäure eingedampft, bildet sich eine blumenkohlartige Masse, die mit Wasser digerirt, den gröfsten Theil des aufgelöst gewesenen Antimonoxyds ungelöst zurückläfst.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron fällt, wobei die Flüssigkeit neutral bleibt, hat man saures Natronsalz angewandt, so ist die Flüssigkeit von Salpetersäure sauer.

Es ist weifs, in Salpetersäure und Ammoniak löslich, in pyrophosphorsauren Salzen unlöslich, aber etwas in salpetersaurem Silberoxyd, jedoch nur sehr wenig. Es ist leicht schmelzbar, sein specifisches Gewicht ist bei 7,°5 = 5,306 (Stromeyer).

Dieses Salz ist schon früher von Berzelius, Stromeyer und Graham analysirt worden.

1,9845 Grm. bei 100° C. getrocknet, verloren beim Glühen 0,0042 Grm. Wasser = 0,21 pC.; das Salz kann daher als wasserfrei betrachtet werden.

1,9803 Grm. geglühtes Salz gab, in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, 1,8664 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen sind hiernach enthalten :

			berechnet	
AgO	76,23	2 AgO	232	76,47
PO_5	23,77	PO_5	71,4	23,53
	100,00		303,4	100,00.

Wird dieses Salz in Ammoniak gelöst und mit Alkohol gefällt, so erhält man farblose Nädelchen, die an der Luft liegen gelassen, Ammoniak verlieren. Ein solches Salz, das längere Zeit der Luft ausgesetzt war, wurde analysirt.

1,0944 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,0333 Grm. Wasser und Ammoniak; ferner erhielt ich 0,0515 Grm. Platin.

Das untersuchte Salz kann man als Afterkrystalle von pyrophosphorsaurem Silberoxydammoniak betrachten.

Weifses phosphorsaures Silberoxyd. — Das gelbe phos-

phorsaure Silberoxyd ($3\,AgO,\ PO_5$) wurde in Phosphorsäure aufgelöst. Die Lösung wurde über Schwefelsäure zum Abdampfen hingestellt, um die von Berzelius beschriebenen weifsen Krystalle zu bekommen. Die Lösung wurde syrupdick; es schieden sich aber keine Krystalle aus.

Diese syrupdicke Lösung wurde mit Aether vermischt, wobei eine so beträchtliche Wärmeentwickeiung Statt fand, dafs derselbe anfing zu kochen. Das erhaltene weifse Krystallpulver wurde mit absolutem Alkohol von der Phosphorsäure abgewaschen. Es ist ein weifses, krystallinisches Pulver, das sich am Lichte schwärzt, und, wie von Berzelius angegeben, sich sogleich mit Wasser in gelbes, phosphorsaures Silberoxyd und freie Phosphorsäure zersetzt.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet, in Salpetersäure gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

1,0143 Grm. gaben beim Glühen 0,0307 Grm. Wasser.

0,9683 Grm. gaben 0,9060 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen über Schwefelsäure getrocknetem Salz wurde gefunden:

			berechnet
AgO	73,45	2 At. AgO	74,26
HO	3,03	1 » HO	2,88
PO_5	23,52	1 » PO_5	22,86
	100,00.		100,00.

Dem Salz hing vermuthlich noch etwas Phosphorsäure an.

0,4748 Grm. verloren, bei 100° C. getrocknet, kein Wasser; erst bei 170° C. entwichen 0,0136 Grm. Wasser = 2,87 pC.

Das Salz war nun vollständig in pyrophosphorsaures Silberoxyd verwandelt, denn durch Wasser wurde es nicht mehr zersetzt und gab, mit phosphorsaurem Natron gekocht, pyrophosphorsaures Natron. Hieraus geht hervor, dafs das Wasser zur

Constitution des phosphorsauren Silberoxyds erforderlich ist, dafs es ohne dieses Wasser nicht bestehen kann; man kann die Phosphorsäure daher nicht als eine zweibasische Säure betrachten.

Aus dieser Arbeit geht nun hervor, dafs die Sättigungscapacität der Pyrophosphorsäure $^2/_5$ von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt; Grahams Ansicht über die zweibasische Natur dieser Säure ist also bestätigt worden.

Ueber pyrophosphorsaure Doppelsalze;

von *J. Persoz.*

Theoretische Betrachtungen über die Molekularconstitution der Körper haben mehrere Chemiker zu der Annahme geführt, dafs die Phosphorsäure verschiedene isomerische Zustände annehmen kann, in der Art, dafs PO_5 sich bald mit RO, bald mit 2 RO oder 3 RO vereinigen kann und so drei Arten von Salzen bildet, die drei verschiedene Säuren enthalten:

Einbasische Phosphorsäure (Metaphosphorsäure, Graham)
Zweibasische „ (Pyrophosphorsäure „).
Dreibasische „ (Phosphorsäure „).

Der letzten dieser drei Säuren hat man bis jetzt die gröfste Neigung zugeschrieben, Doppelsalze zu bilden; diese Ansicht ist indessen durchaus nicht durch Versuche bestätigt und die im Folgenden angeführten Thatsachen scheinen zu beweisen, dafs hauptsächlich der *Pyrophosphorsäure* das Vermögen, Doppelsalze zu bilden, zugeschrieben werden mufs, während die gewöhnliche Phosphorsäure dasselbe nicht, oder nur in geringem Grade besitzt.

Schon im Jahr 1834 habe ich nach Erkennung der Eigenschaft der pyrophosphorsauren Salze mit Leichtigkeit Doppelsalze zu bilden, dieselbe zur Trennung einiger Oxyde benutzt, namentlich von Kobaltoxydul und Nickeloxydul, indem das pyrophosphorsaure Kobaltoxydulammoniak aufserordentlich löslich ist, zur Syrupconsistenz abgedampft werden kann, während das pyrophosphorsaure Nickeloxydulammoniak weit weniger löslich und ist sich vollständig in Krystallen aus der Flüssigkeit absetzt, in der es entsteht; ferner habe ich in meinem Werke über Kattundruckerei (Paris 1846) verschiedene Eisenpräparate angeführt, welche als Beizen benutzt werden und welche hauptsächlich aus pyrophosphorsauren Salzen bestehen.

Indessen mufs ich zugeben, dafs ich dem Gegenstand nicht die Wichtigkeit beilegte, welche ihm jetzt ein besonderer Umstand verleiht. Bei meiner letzten Anwesenheit in Paris (April 1847) hatte Hr. Roseleur, ein im Laboratorium des Hrn. Orfila beschäftigter junger Chemiker, die Güte, mir ein merkwürdiges Vergoldungsverfahren zu zeigen, das er erfunden hatte. Er zeigte mir, dafs das phosphorsaure Natron unfähig ist zur Vergoldung brauchbare Bäder zu liefern, diese Eigenschaft aber sogleich und im höchsten Grade erhält, wenn man es vorher glühend schmilzt, wodurch es in pyrophosphorsaures Natron unter Austritt von 1 At. Wasser verwandelt wird.

Indem ich Hrn. Roseleur zu dem Resultate seiner Versuche Glück wünschte, konnte ich ihm doch nicht verhehlen, dafs ich die Erklärung, welche er von diesem merkwürdigen und so wenig vorauszusehenden Vergoldungsverfahren giebt, nicht theilen könnte.

„Was kann einfacher seyn (sagt Hr. Roseleur in seiner dritten Abhandlung S. 30), als eine solche Erscheinung nach der Theorie, welche ich annehme. Was ist ein phosphor-

saures Salz, das Natronsalz z. B.? Ein Doppelsalz gebildet von Natron und Wasser:

$$PO_5, 2\ NaO + HO;$$

es sind hier zwei Basen vorhanden, und das Golddoppelsalz kann sich demnach nicht bilden. Was ist nun aber ein pyrophosphorsaures Salz? ein Salz mit einer einfachen Basis, $PO_5 + 2\ NaO$, und man weifs, dafs 1 Aeq. Goldoxydul 1 Aeq. Wasser vertreten und so das nothwendige Doppelsalz PO_5, $2\ NaO + Au\ O$ bilden kann.«

Die Cyanüre, kohlensauren oder schwefligsauren Salze sind Salze, die eine grofse Neigung besitzen Doppelsalze zu bilden und sie zeigen im höchsten Grade das Vermögen, Gold in Lösung zu halten, das sich in dem zur Vergoldung passenden Zustande befindet; was ist demnach natürlicher als die Bildung eines Doppelsalzes bei dem Verfahren des Hrn. Roseleur anzunehmen; dafs aber das Goldoxydul das Wasser vertreten und das pyrophosphorsaure Natron dadurch zu gewöhnlich phosphorsaurem Natron werden soll, worin Au O an die Stelle von HO getreten ist, ist eine Sache, die wir wenigstens bezweifeln dürfen.

In der Absicht, dieses Verhalten aufzuklären, habe ich die in dem folgenden summarisch angeführten Versuche unternommen.

Man weifs, dafs die phosphorsauren Alkalien Silbersalze weifs fällen und dafs das lösliche Product dieser Umsetzung stets sauer reagirt, auch dann, wenn das Silbersalz neutral war. Es ist eben so bekannt, dafs die pyrophosphorsauren Alkalien Silbersalze weifs fällen und dafs die Flüssigkeit in der die Fällung vor sich ging, neutral bleibt. Es sind diefs aber nicht die einzigen Unterschiede, und wir werden uns hauptsächlich mit andern, eigenthümlichen Eigenschaften der pyrophosphorsauren Salze beschäftigen, von denen wir schon einige angeführt ha-

ben und namentlich mit ihrem Verhalten bei Gegenwart von anderen Salzen.

Mit wenigen Ausnahmen entsteht auf Zusatz von phosphorsaurem Natron oder Kali (PO_5, 2 RO, HO) zu einem löslichen Salze, ein im Ueberschufs des Fällungsmittels unlösliches Salz, und nach diesem Principe stellt man die Mehrzahl der phosphorsauren Salze dar. Setzt man hingegen eine Lösung von pyrophosphorsaurem Alkali PO_5, 2 RO zu einer Salzlösung, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschufs von pyrophosphorsaurem Alkali mit gleicher Leichtigkeit auflöst, wie Thonerde, Beryllerde, Chromoxyd, nach dem Fällen mit Kali in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, oder Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd etc. in einem Ueberschufs von Ammoniak. Diejenigen Niederschläge, die am meisten der auflösenden Wirkung der pyrophosphorsauren Alkalien widerstehen, enthalten die stärksten Basen, wie pyrophosphorsaurer Kalk, Baryt und Silberoxyd.

Es giebt Salzlösungen, die durch pyrophosphorsaure Salze gar nicht getrübt werden, wie z. B. Zinnsalze, Goldsalze etc., welche sämmtlich sehr schwache Basen enthalten.

Um sich dergleichen Erscheinungen zu erklären, mufs man die Salze als Körper betrachten, die gegeneinander die Rolle von Basen und Säuren spielen und die fähig sind, Verbindungen höherer Ordnungen einzugehen. (Vergleiche meine „Introduction à l'étude de la Chimie“.) Wenn man diefs zugiebt, so ist nur noch nachzuweisen, dafs die pyrophosphorsauren Alkalien sich wirklich mit pyrophosphorsauren Salzen von verschiedener Basis verbinden und so Salze bilden, in denen das unlösliche pyrophosphorsaure Salz die Funktion des negativen Elements, das andere die des positiven übernimmt. Die ersten Beweise hierfür findet man in den tiefeingreifenden Veränderungen und zuweilen selbst in dem vollständigen Ver-

schwinden der Eigenschaften der Elemente, welche die Verbindung eingegangen haben. So verschwindet eines Theils der so characteristische Geschmack der Eisensalze in der Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron, andern Theils die Farbe, denn die Lösung ist vollkommen farblos. Während ferner die gewöhnlichen Eisenoxydsalze durch Schwefelwasserstoff getrübt werden, indem der Wasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul unter Absatz von Schwefel reducirt, erzeugt dasselbe in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxydnatron keine Trübung; die Flüssigkeit färbt sich braun, und was noch merkwürdiger ist, selbst Schwefelammonium, das man hinzubringt, bringt keinen Niederschlag hervor, sondern nur eine intensiv grüne Farbe, wie sie die Lösung von mangansaurem Kali besitzt.

Man nahm bis jetzt nach den Versuchen von Lassone (1768) und den neueren von Rose an, dafs der Weinsäure und den nicht flüchtigen organischen Substanzen ausschliefslich die Eigenschaft zukäme, die Oxyde zu maskiren; wir haben eben gesehen, dafs dieses Vermögen den pyrophosphorsauren Doppelsalzen im weit höheren Grade zukommt; denn wenn auch ein Oxyd durch die Gegenwart der Weinsäure gehindert wird, von einer stärkeren Basis gefällt zu werden, so geschieht diefs doch auf Zusatz eines Schwefelalkalimetalls. Durch pyrophosphorsaure Salze wird aber Eisenoxyd in der Art maskirt, dafs es weder durch stärkere Oxyde, noch durch Schwefelammonium entdeckt werden kann. Um diese Thatsachen erklären zu können, mufs man annehmen, dafs in letzteren Salzen Eisenoxyd eine andere Stelle einnimmt, als in den gewöhnlichen Eisenoxydsalzen.

In einem gewöhnlichen Eisenoxydsalz ist:

A) die Säure ist das elektronegative Element;

B) das Eisenoxyd ist das elektropositive Element.

In einem Doppelsalze dagegen, z. B. einem pyrophosphorsauren, wird A B zu dem elektronegativen Element und A' B' zu dem elektropositiven Element

Das Eisenoxyd hat demnach den Pol verändert.

Dieses Verhalten des Eisenoxyds hat nichts Merkwürdiges; man weifs, welche Stabilität ein Körper dadurch annimmt, dafs er in eine Verbindung höherer Ordnung eintritt; so wird z. B. Schwefelsäure, zur Rothglühhitze erwärmt, zersetzt, während sie in Verbindung mit einem Alkali die gröfste Hitze erträgt, ohne zersetzt zu werden. Die Beispiele dieser Art sind sehr zahlreich.

Dafs aber wirklich eine Verbindung der pyrophosphorsauren Salze erfolgt, können wir dadurch zeigen, dafs wir einige davon in regelmäfsiger Gestalt und von constanter Zusammensetzung darstellten; so erhielt ich zwei krystallisirte Kupfernatronsalze von der Formel:

$$(PO_5, 2\ CuO) + (PO_5, 2\ NaO) + 12\ HO$$

$$\text{und } (PO_5, 2\ CuO) + 3\,(PO_5, 2\ NaO) + 24\ HO,$$

und die daraus isolirte Säure zeigte alle Eigenschaften der Pyrophosphorsäure, so dafs dieselben nicht in die Reihe der Salze PO_5, 3 MO gestellt werden dürfen.

Man kann zwei Methoden zur Darstellung dieser Salze anwenden. Nach der ersten giefst man nach und nach pyrophosphorsaures Natron oder Kali in die Salzlösung, bis sich kein Niederschlag mehr bildet; man bringt dann das unlösliche pyrophosphorsaure Salz auf ein Filter, wascht es aus und digerirt es mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron oder Kali, welche ihm als Basis dient und überläfst nach Beendigung der Lösung das Ganze der freiwilligen Verdunstung.

Dieses Verfahren bietet zwei Schwierigkeiten dar, nämlich zuerst die Darstellung des pyrophosphorsauren Salzes ohne Verlust beim Auswaschen, und dann die zur Krystallisation geeig-

neten Flüssigkeiten zu erhalten. Nach der zweiten Methode nimmt man ein Chlorür oder ein schwefelsaures Salz der Basis, welche das unlösliche pyrophosphorsaure Salz bildet, bringt dasselbe nach der Verdünnung mit einer passenden Quantität Wasser, so dafs sich kein zu cohärenter Niederschlag bildet, in eine Flasche und giefst so lange eine Lösung des pyrophosphorsauren Alkalis hinzu, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hat, wobei man die Vorsicht gebraucht, in dem Moment, wo der Niederschlag sich aufzulösen anfängt, nur sehr allmälig die Flüssigkeit zuzusetzen und jedesmal die Flasche tüchtig zu schütteln, damit jeder Ueberschufs an Base vermieden wird. Die Flüssigkeit enthält dann:

1) das pyrophosphorsaure Doppelsalz;
2) das überschüssige pyrophosphorsaure Alkali;
3) schwefelsaures Kali oder Natron, oder Chlornatrium oder Chlorkalium.

Wenn man die Natronverbindung darstellt, so erscheint beim freiwilligen Verdampfen zuerst pyrophosphorsaures Natron, weil dieses Salz mit der gröfsten Leichtigkeit krystallisirt, dann Chlornatrium oder schwefelsaures Natron und zuletzt das pyrophosphorsaure Doppelsalz.

Ist dagegen Kali die Basis, so setzt sich zuerst Chlorkalium oder schwefelsaures Kali ab, hierauf das pyrophosphorsaure Doppelsalz, und man findet den Ueberschufs des angewandten pyrophosphorsauren Kalis in den Mutterlaugen.

Nach diesen allgemeinen Angaben will ich einige besondere geben:

Pyrophosphorsaures Magnesianatron hat nur eine kurze Dauer; die sich selbst überlassene Lösung trübt sich bald und wird fest.

Pyrophosphorsaures Uranoxydnatron, von rein gelber Farbe, ist sehr leicht löslich, und die Lösung kann bis zu der-

selben Dicke abgedampft werden, wie eine concentrirte Gummilösung, ohne zu krystallisiren; sie wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium zersetzt.

Pyrophosphorsaures Chromoxydkali habe ich nur in Lösung erhalten. Ihre Farbe ist vollkommen wie die von schwefelsaurem Nickeloxydul; sie wird weder von Schwefelwasserstoff, noch von Schwefelammonium gefällt.

Pyrophosphorsaures Thonerdenatron ist ein farbloses, sehr lösliches Salz, dessen Lösung direct bis zu einem gewissen Puncte concentrirt werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, aber sie trübt sich zuletzt unter Absatz von pyrophosphorsaurer Thonerde, während sich ein anderes pyrophosphorsaures Doppelsalz mit Ueberschufs an Basis bildet.

Pyrophosphorsaures Eisenoxydnatron ist ebenfalls, wie das vorhergehende, farblos und leicht löslich; die Lösung läfst sich ohne Trübung bis zur Syrupconsistenz abdampfen, zersetzt sich aber hierauf theilweise, wie das Thonerdesalz. Ich habe die Lösung einen Monat lang der freiwilligen Verdunstung überlassen, ohne dafs sie sich bis jetzt getrübt oder gefärbt hätte. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff nimmt die Lösung eine Farbe wie Catechu an, ohne Absatz von Schwefel, und auf Zusatz von Schwefelammonium entsteht eine intensiv grüne Farbe, wie von einem mangansauren Salz; nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag, der beim Waschen verschwindet und eine grünbraune Lösung giebt.

Ich habe die Zusammensetzung dieses Salzes aus der zur Fällung und hierauf zur Lösung des gebildeten Niederschlags nöthigen Menge von pyrophosphorsaurem Natron in einer titrirten Eisenoxydlösung bestimmt; sie ist:

$$(P_1 {}^1/_2\ O_7 {}^1/_2,\ Fe_2\ O_3) + (PO_5,\ 2\ NaO) + x\ Aq.$$

Pyrophosphorsaures Eisenoxydulnatron existirt nur in Lösung und kann bei Zutritt der Luft nicht ohne Aenderung auf-

bewahrt werden, indem es sich röthlich färbt und einen Absatz giebt. Durch Schwefelwasserstoff wird es braun gefärbt und durch Schwefelammonium so vollständig gefällt, dafs es mir nicht unmöglich scheint, durch dieses Verhalten Eisenoxyd und Oxydul vollständig zu trennen.

Pyrophosphorsaures Kupferoxydnatron. — Pyrophosphorsaures Kupferoxyd verbindet sich, wie oben angegeben, in zwei Verhältnissen mit pyrophosphorsaurem Natron und liefert bestimmte, wasserhaltige, salzartige Verbindungen.

Das eine von himmelblauer Farbe:

2 Aeq. Elem (—) und 2 Aeq. Elem (+) + 12 Aq.

Das andere von hellblauer Farbe:

2 Aeq. Elem (—) und 6 Aeq. Elem (+) + 24 Aq.

Das in diesen Salzen enthaltene Wasser wurde durch den Verlust, den sie bei Einwirkung der Wärme erleiden, bestimmt. Das erste enthält 27,4 pC., das zweite 24 pC.

Das Kupfer wurde durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Ueberführen des Niederschlags in Kupferoxyd bestimmt; ich erhielt so von dem ersten 20,3 pC., von dem zweiten 9 pC.

Die Flüssigkeit, aus der das Kupfer entfernt war, hinterliefs beim Abdampfen und Glühen von dem ersten Salz 52,3 pC., von dem zweiten Salz 67 pC.

Bei dem Glühen dieser Salze in Platin bemerkte ich eine Erscheinung, die ich glaube anführen zu müssen. Das erste Salz, das ich neutral nenne, zersetzte sich in der Wärme in ein basischeres Salz, das in Wasser löslich war. Das zweite erlitt anfangs keine Aenderung, wurde aber beim längeren Glühen theilweise unlöslich, und zugleich verkupferte sich das Platin, wie eine Eisenplatte, die man einige Augenblicke in eine Kupferlösung taucht.

Pyrophosphorsaures Kupferoxydkali. — Dieses Salz ist so

aufserordentlich leicht löslich, dafs ich bis jetzt es nur in Rudimenten von Krystallen erhalten habe, so dafs ich zu der Analyse kein grofses Vertrauen haben kann; es ist indessen wahrscheinlich, dafs dasselbe dem Natronsalz analog ist, d. h. dafs es mehr als eine Verbindung eingeht. In der That, indem ich eine titrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd durch eine ebenfalls titrirte Lösung von pyrophosphorsaurem Kali fällte, konnte ich aus der zum Fällen und Wiederlösen angewandten Menge von pyrophosphorsaurem Kali sowohl auf eine doppelte Zersetzung des salpetersauren Salzes, als auf die Bildung des pyrophosphorsauren Salzes schliefsen, dessen Formel hiernach:

$$(PO_5, 2\ CuO) + (PO_5, 2\ KO) + x\ aq.$$

Da man beim Verdampfen der Flüssigkeit einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Kupferoxyd erhält, so mufs man annehmen, dafs sich dabei auch eine basische Verbindung bildet.

Die Lösungen dieser pyrophosphorsauren Kupferdoppelsalze besitzen Eigenschaften, welche gewifs zahlreiche Anwendungen in den Künsten finden werden; so kann eine Zinkplatte ohne Trübung zu erzeugen in eine solche Lösung gebracht werden; sie erhalt nur einen leichten metallischen Ueberzug; ein vollkommen metallischer Eisenstreifen trübt ebenfalls die Lösung nicht und wird erst nach mehrtägigem Verweilen darin mit mikroscopischen Krystallen dieses Metalls bedeckt.

Man wird die ganze Wichtigkeit dieser beiden Thatsachen einsehen, wenn man die Schwierigkeiten kennt, mit denen die Indienne-Fabrikanten zu kämpfen haben, um die gewöhnlichen Kupfersalze mit den bis jetzt bekannten Mitteln zum Drucken anzuwenden.

Pyrophosphorsaures Goldoxydnatron. — Bringt man eine Lösung von Goldchlorid mit pyrophosphorsaurem Natron zusammen, so entsteht kein Niederschlag; bei Erwärmen verschwindet

die den Goldsalzen eigenthümliche gelbe Farbe, wie die der Wolframsäure, bei ihrer Verbindung mit Kali, Natron oder Ammoniak, mit denen sie eine Verbindung höherer Ordnung eingeht. Obgleich bei dem Zusammenkommen beider Salzlösungen kein Niederschlag entsteht, dessen Löslichkeit in dem pyrophosphorsauren Alkali sich bestimmen liefse, so darf man daraus noch nicht schliefsen, dafs sich kein Doppelsalz bildet, denn ohne selbst auf die Analogie sich zu stützen, lassen sich mehrere Thatsachen anführen, die zeigen, dafs sich in der That ein Doppelsalz bildet, dessen eines Element aus pyrophosphorsaurem Goldoxyd ($P_1{}^3/_2$ $O_7{}^1/_2$, Au O_3) besteht.

Zuerst läfst sich durch Weingeist, der keine merkliche Menge von pyrophosphorsaurem Natron, aber verhältnifsmäfsig viel Chlornatrium auflöst, nachweisen, dafs alles Chlor des Goldchlorids in Chlornatrium übergeht. Es mufs demnach das Gold die Stelle des Natriums einnehmen und ein pyrophosphorsaures Salz bilden. Wenn man ferner eine titrirte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron in eine ebenfalls titrirte Lösung von Goldchlorid giefst, so bemerkt man, dafs zur Neutralisation der letzteren man einer Quantität von pyrophosphorsaurem Natron bedarf, die merklich derjenigen gleich ist, welche eine äquivalente Menge von Eisenchlorid braucht.

Ueberläfst man endlich die Mischung von pyrophosphorsaurem Natron und Goldchlorid bei Abschlufs von Licht und organischen Substanzen sich selbst, so scheidet sich nach und nach Chlornatrium und pyrophosphorsaures Natron (im Ueberschufs angewandt) aus und es bleibt eine syrupartige Flüssigkeit, welche Gold, Natron und Pyrophosphorsäure in dem Verhältnifs

75 Säure, 82 Gold, 26 Natron

enthält, das merklich übereinstimmt mit der Formel:

$$(P_1{}^1/_2\ O_7{}^1/_2,\ Au_2\ O_3) + (PO_5,\ 2\ NaO).$$

Ich habe ferner Verbindungen von pyrophosphorsaurem Alkali mit folgenden pyrophosphorsauren Salzen dargestellt, nämlich von: *Wismuthoxyd*, *Bleioxyd*, *Kadmiumoxyd*, *Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul*, *Kupferoxydul*, *Nickeloxydul*, *Kobaltoxydul*, *Zinnoxydul*, *Zinnoxyd*, *Palladiumoxydul*, *Palladiumoxyd*, *Beryllerde*, *Yttererde*, *Ceroxyd und Zinkoxyd.*

Die Eigenthümlichkeiten dieser Salze werde ich in einer späteren Mittheilung anführen und ich will jetzt mich nur mit der Anwendung der in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen beschäftigen.

Wir wissen durch die Analyse durchaus nicht, ob pyrophosphorsaure Salze in der Natur vorkommen. Es liegt diefs nicht etwa daran, dafs man noch nicht nach ihnen gesucht hätte, denn schon vor langer Zeit hat Boussingault diese Frage aufgeworfen, sondern nur daran, dafs man bis jetzt nur sehr unvollkommen mit dem Verhalten der pyrophosphorsauren Salze in Salzlösungen bekannt war. So konnte ich mich selbst nicht dazu entschliefsen, eine sorgfältig angestellte Analyse des Mineralwassers von Grisbach (Schwarzwald) zu veröffentlichen, weil die quantitativen Ergebnisse derselben in vollkommnem Widerspruch mit gewissen auf's Beste constatirten Eigenschaften dieses Wassers standen; es läfst sich jetzt mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs das Widersprechende durch das Vorkommen von Doppelsalzen hervorgerufen wird, von der Art, wie wir sie eben kennen gelernt haben.

Die angeführten Thatsachen werden wohl die grofse Anzahl der Chemiker, die sich jetzt mit der Analyse phosphorhaltiger Körper aus der Natur beschäftigen, zu der Ueberzeugung bringen, dafs es nothwendig ist, in allen derartigen Arbeiten die Phosphorsäure in einen bestimmten Zustand überzuführen, da die Eigenschaften der phosphorsauren und pyrophosphorsauren Salze so wesentlich verschieden sind.

Das treffliche Verfahren von Pelouze *) zur Kupferbestimmung auf nassem Wege läfst sich bei Gegenwart von pyrophosphorsauren Salzen nicht anwenden, obgleich das Vorhandenseyn aller Metalle, welche dieser geschickte Chemiker anführt, keinen Einflufs auf das Resultat ausübt.

Wie ich glaube, werden die pyrophosphorsauren Salze berufen seyn, eine wichtige Rolle in der Heilkunst zu spielen. Es lassen sich die bedeutenden therapeutischen Wirkungen der Eisenpräparate nicht leugnen, und bei einiger Aufmerksamkeit erkennt man leicht, dafs diejenigen besonders in grofsem Ansehen stehen, bei denen das Eisen maskirt ist (weinsaure Salze).

Wenn man nun einerseits bedenkt, dafs die Weinsäure das Eisenoxyd weit weniger maskirt, als diefs die Pyrophosphorsäure thut, so wie andererseits, dafs letztere mit Sauerstoff gesättigt ist, und daher bei ihrem Durchgang durch die Gefäfse nichts mehr daran absorbiren kann, während erstere dabei stets verbrannt wird (Millon), dafs endlich die constituirenden Bestandtheile des pyrophosphorsauren Eisenoxydnatrons sich im Organismus vorfinden, und dafs das Eisenoxyd ein oxydirendes Mittel ist, so wird es wohl erlaubt seyn, zu glauben, dafs diese Eigenschaften einst nützliche Anwendung in der Medicin finden werden. Es ist nun Sache der Aerzte und der Physiologen, sich über diesen wichtigen Gegenstand auszusprechen; einstweilen bemerke ich nur, dafs ich auf einmal und ohne die geringste Belästigung eine Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxydnatron eingenommen habe, die aus 2,5 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul nach vorhergehender Oxydation dargestellt war, und dafs ein Mädchen von 13 Jahren, die seit 14 Tagen täglich

*) Diese Annalen Bd. LX.

davon trinkt, bei steigendem Appetit ein deutliche Zunahme an Kraft und Frische empfindet. Folgendes ist die Zusammensetzung des Wassers, das sie trinkt: 32,5 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul werden in einer Porzellanschale mit 5 Grm. Schwefelsäure, 30 Grm. Wasser und der zur Oxydation des Eisenoxyduls nöthigen Menge von Königswasser gemischt; man verdampft, um die freie Säure zu vertreiben, zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit so viel Wasser, dafs man 1 Liter Flüssigkeit erhält, löst hierauf 107 — 110 Grm. krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron in 1 Liter Wasser auf und vermischt beide Flüssigkeiten, im Falle die Eisenlösung richtig bereitet wurde, mufs der auf Zusatz der letzteren Lösung zur ersten entstandene Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst haben.

Jedes Liter Wasser enthält demnach eben so viel Eisen, wie 16,25 schwefelsaures Eisenoxydul.

Dieses Wasser trübt sich nicht bei Zusatz von Regenwasser oder destillirtem Wasser, da es aber schwach alkalisch ist, so wird es mit kalkhaltigem Wasser milchig getrübt.

In Beziehung auf die Gewerbe habe ich schon von den Vortheilen gesprochen, welche die Abwendung von pyrophosphorsaurem Kupferoxydkali bei der Druckerei der Gewebe darbietet.

Es läfst sich jetzt noch nicht die ganze Anwendung übersehen, die man eines Tages von dem pyrophosphorsauren Zinnoxydul und Zinnoxydsalzen zur Vervollkommnung der Farben machen wird, bei denen die zinnhaltigen Verbindungen einen so grofsen Einflufs ausüben.

Die im Vorhergehenden angeführten Eigenschaften der pyrophosphorsauren Salze, erklären leicht die Rolle, welche diese Salze bei dem Vergoldungsverfahren des Hrn. Roseleur spielen.

Ich bemerke Nichts über die Molekularconstitution dieser

Körper, weil ich zu einer andern Zeit meine Ansichten in Bezug auf diesen abstracten Gegenstand, mit dessen allgemeiner Behandlung ich schon seit mehreren Jahren beschäftigt bin, mittheilen werde.

Ueber die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds unter dem Einflufs der Wärme;

von *Demselben*.

Man hat bis jetzt angenommen, dafs das salpetersaure Silberoxyd, unter die Rothglühhitze erwärmt, schmilzt und bei dieser Hitze sich in Sauerstoff und in salpetrige Säure zersetzt; aus den folgenden Versuchen ergiebt es sich aber, dafs während dieser Zersetzung sich stets eine gewisse Menge salpetrigsaures Salz bildet. Die Erzeugung dieses Salzes unter diesen Umständen hat nichts Merkwürdiges, wenn man sich der Beziehungen erinnert die, wie Gay-Lussac in mehreren Fällen nachgewiesen hat, zwischen Bleioxyd, Silberoxyd und alkalischen Basen bestehen. Man weifs durch die Versuche dieses berühmten Chemikers, dafs das salpetersaure Kali beim vorsichtigen Erwärmen $\frac{1}{5}$ seines Sauerstoffs verliert und ein neues Salz derselben Basis bildet, das aber eine neue, an Sauerstoff ärmere Säure enthält. Diese Reaction läfst sich durch die Gleichung darstellen:

$$NO_5, KO = NO_3, KO + O_2.$$

Hierauf Rücksicht nehmend, habe ich untersucht, ob nicht das salpetersaure Silberoxyd, das eine so starke Basis enthält, sich innerhalb gewisser Grenzen auf gleiche Weise verhalte. Ich habe defshalb 15 Grm. salpetersaures Silberoxyd in einer kleinen, mit Gasleitungsröhre versehenen Retorte ge-

schmolzen und dabei die Hitze allmälig steigen lassen. Die Temperatur hatte noch nicht die anfangende Rothglühhitze erreicht, als sich im Innern der ruhig geschmolzenen Salzmasse Gasblasen entwickelten, die anfangs farblos, bald aber deutlich die Gegenwart von salpetriger Säure erkennen liefsen, indem sie eine schwach röthliche Farbe annahmen. Nachdem ich etwa 0,3 Liter reines Sauerstoffgas aufgefangen hatte, unterbrach ich das Glühen, behandelte die nun schwach gelblich gefärbte Salzmasse mit kochendem Wasser, wobei nur der kleinste Theil unlöslich als reines Silber zurückblieb, während in der sich selbst überlassenen Flüssigkeit sich sehr bald lange, äufserst feine Nadeln bildeten, die durch Reactionen sich leicht als salpetrigsaures Silberoxyd zu erkennen gaben. Die Mutterlauge enthielt nur das salpetersaure Salz derselben Basis.

Da unter den Zersetzungsproducten sich Silber befand und Proust gezeigt hat, dafs eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beim Kochen mit metallischem Silber sich in salpetrigsaures Salz verwandelt, so mufsten wir uns fragen, ob die Krystalle von salpetrigsaurem Silberoxyd nicht durch Einwirkung des Silbers auf salpetersaures Silberoxyd während der Auflösung des letzteren entstanden sind. Doch läfst sich diefs nur schwierig annehmen, weil einerseits das Kochen nicht lange genug dauerte und andererseits das Salz von Proust ein anderes Verhältnifs von Säure enthält und erst krystallisirt, wenn die Lösung eine Dichte von 2,4 angenommen hat. Um indessen die Frage bestimmt zu entscheiden, schien es uns zweckmäfsig, folgende Versuche anzustellen:

1) Wir brachten zur Mutterlauge, woraus das salpetrigsaure Silberoxyd krystallisirt war, das davon getrennte Silber und liefsen dasselbe zuerst damit einige Minuten kochen, oder eben so lange, als wir bei der Auflösung des geglühten Rückstandes gethan hatten und dann nach dem Abkühlen der Flüssigkeit noch eine Stunde lang, aber das zuerst erhaltene Salz

krystallisirte weder in dem einen, noch in dem anderen Falle heraus.

2) Der nach dem Glühen, wie in dem vorgehenden Versuch, bleibende Rückstand wurde anstatt mit warmem Wasser, mit kaltem von 4° in hinreichender Menge behandelt, um das noch vorhandene salpetersaure Salz aufzulösen, wobei ein grauer, in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand blieb, der aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln anschöfs, die alle Eigenschaften des salpetrigsauren Silberoxyds besafsen.

Es schien mir nach diesen Versuchen natürlich, anzunehmen, dafs bei vorsichtigem Erhitzen von salpetersaurem Silberoxyd man es vollständig in salpetrigsaures Salz überführen könne, aber alle meine Versuche waren vergeblich; es war mir nicht nur unmöglich, das Salz in reines, salpetrigsaures Silberoxyd überzuführen, sondern selbst die Menge des salpetrigsauren Salzes über ein gewisses Verhältnifs zu bringen, weil es sich, wie ich bei dem Studium der Eigenschaften dieses Salzes fand, vor dem salpetersauren Silberoxyd zersetzt. Es läfst sich demnach seine Bildung und sein Bestehen in dem vorliegenden Falle nur dadurch erklären, indem man annimmt, dafs es durch die Gegenwart des salpetersauren Silberoxyds eine solche Stabilität erhält, die ihm im reinen Zustande fehlt. Wenn dem so ist, so mufs das salpetersaure Silberoxyd durch ein anderes salpetersaures Salz, das sich nicht so leicht zersetzt, ersetzt werden können, und diefs findet in der That Statt, denn durch Schmelzen und Glühen einer Mischung von gleichen Theilen von Salpeter und salpetersaurem Silberoxyd erhält man eine weit gröfsere Menge von salpetrigsaurem Silberoxyd und weniger metallisches Silber. Diese Art der Darstellung von salpetrigsaurem Silberoxyd scheint mir die sicherste zu seyn. Das in kaltem Wasser sehr wenig lösliche, salpetrigsaure Salz, löst sich beim Kochen mit Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln,

die sehr fein und fettglänzend sind, in der Flüssigkeit selbst farblos erscheinen, herausgenommen aber immer eine schwach meergrüne Färbung, mehr oder weniger stark annehmen.

Beim Erwärmen in einer Proberöhre über einer Weingeistlampe, zersetzen sie sich sogleich in salpetrige Dämpfe und in Silber, das die Form des Salzes behält. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, zersetzen sie sich ebenfalls augenblicklich in salpetrige Dämpfe und schwefelsaures Salz.

I. 0,750 Grm. hinterließen beim Glühen in einem Porzellantiegel 0,524 Grm. Silber.

II. 0,483 Grm. gaben, mit Salzsäure behandelt, 0,448 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

Hiernach enthält das Salz in 100 Theilen:

	I.	II.
Silber	69,86	69,87.

Diese Silbermenge entspricht nahezu der von Mitscherlich in dem salpetrigsauren Silberoxyd gefundenen, der nämlich 70,08 pC. Silber fand.

Aus diesen Thatsachen läßt sich schließen:

1) daß das salpetersaure Silberoxyd sich bis zu einem gewissen Punkte wie die salpetersauren Alkalien verhält, indem es durch die Wärme in salpetrigsaures Salz verwandelt wird;

2) daß das salpetrigsaure Salz sich nur bei Gegenwart von salpetersauren Salzen, die ihm mehr Stabilität verleihen, bildet, wie z. B. von salpetersaurem Silberoxyd, Kali, oder Natron.

Ueber die neutralen Salze der Harnsäure;
von Dr. *James Allan* und Dr. *August Bensch*.

In einer frühern Arbeit *) war es mir gelungen, die wasserfreien neutralen Salze der Harnsäure mit Kali und Natron darzustellen, wodurch ich wohl zu der Ansicht berechtigt war, dafs die gewöhnliche krystallisirte Harnsäure ein Aequivalent Wasser enthält; es blieb zu beweisen, dafs diefs Aequivalent Wasser auch durch andere Basen, als Kali und Natron, zu vertreten sey, so wie es mir von Interesse zu seyn schien zu untersuchen, ob die Harnsäure nicht krystallisirte Doppelverbindungen eingeht, deren Existenz ich durch besondere Krystallformen anzunehmen mich berechtigt glaubte. Die zahlreichen Analysen, welche die Bestätigung dieser Ansichten erforderten, hätten es mir wegen Mangel an Zeit wohl nicht gestattet, schon jetzt die nachstehenden Resultate mitzutheilen, wenn nicht Hr. Dr. Allan sich bereit erklärt hätte, die Arbeit mit mir gemeinschaftlich fortzusetzen.

Die neutralen Salze der Harnsäure werden durch die Kohlensäure der Luft leicht zersetzt, es wurde daher das Trocknen derselben in einem Strome von Wasserstoff vorgenommen. Wir liefsen das Gas zuerst durch Schwefelsäure streichen, dann ein dreifüfsiges Rohr, welches mit geschmolzenem Aetzkali gefüllt war, passiren; je nach der erforderlichen Hitze wurde der Liebig'sche Trockenapparat in siedendes Wasser oder Oel gebracht und so lange Wasserstoff über die Substanz geleitet, bis keine Gewichtsveränderung mehr wahrnehmbar war.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen bedienten wir uns eines

---

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LIV. S. 189.

mit gutschliefsendem Glasstopfen versehenen Glases von bekanntem Inhalt, dampften die Flüssigkeiten, welche heifs oder kalt hineinfiltrirt waren, in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein, trockneten bei 100° und bestimmten die Gewichtszunahme, woraus die Löslichkeit leicht zu berechnen war.

Um die Quantität der Harnsäure in den Salzen zu bestimmen, wurden dieselben mit starker Salzsäure übergossen, damit gekocht, nach dem Erkalten die Harnsäure auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter gebracht, mit möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Wenn diese Methode auch keine ganz scharfen Zahlen giebt, so genügt sie doch, um neben angestellten Verbrennungen beurtheilen zu können, ob man mit sauren oder neutralen Salzen zu thun hat.

Neutrales harnsaures Kali.

Dieses Salz läfst sich viel einfacher rein darstellen, als früher angegeben worden ist; man erhält es, wenn man in eine verdünnte, von Kohlensäure freie Aetzkalilauge so lange in Wasser vertheilte Harnsäure einträgt, als davon kalt aufgelöst wird, dann die Lösung in einer Retorte eindampft. Bei einem gewissen Punkt der Concentration scheidet sich während des Kochens das Salz in feinen krystallinischen Nadeln aus, man hat dann nur nöthig, das Kochen zu unterbrechen, einige Minuten ruhig stehen zu lassen, dann die Lauge von den Krystallen abzugiefsen und letztere zuerst mit verdünntem, zuletzt mit stärkerem Alkohol zu waschen.

Das so dargestellte Salz ist leicht löslich in Wasser, schmeckt stark ätzend, zieht leicht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich, mit Wasser gekocht, allmälig.

Die Krystalle enthalten kein Wasser, denn bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr be-

merkbar war, verlor es nicht mehr an Gewicht, wenn es bis 120° erhitzt wurde. Bei 150° wird das Salz gelb und noch höher erhitzt schwarz, es schmilzt dann und brennt sich sehr schwer weifs.

Bei 120° im Wasserstoffstrom getrocknet, der Analyse unterworfen gaben :

I. 1,006 Grm. 0,712 Grm. schwefelsaures Kali,
II. 1,039 „ 0,735 „ „ „
III. 0,593 „ 0,527 „ Kohlensäure u. 0,051 Grm. Wasser,
IV. 0,701 „ 0,622 „ „ „ 0,058 „ „
V. 1,498 „ 0,984 „ Harnsäurehydrat.

In 100 Theilen :

	gefunden					berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kali	38,18	38,25	„	„	„	38,52
Kohlenstoff	„	„	24,24	24,20	„	24,49
Stickstoff	„	„	„	„	„	23,12
Wasserstoff	„	„	0,96	0,92	„	0,82
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„
Harnsäure	„	„	„	„	58,64	61,49.

170 Theile Wasser von 15° lösten 4,714 Grm. auf, wonach 36 Theile Wasser zu seiner Lösung nothwendig wären; der feste Rückstand wurde mit Salzsäure erhitzt, die Harnsäure gewaschen und gewogen, betrug 2,307 Grm., was 3,354 neutralem Salze entspricht; demnach braucht 1 Thl. Salz 52 Thle. Wasser zur Lösung. Diese Differenz mag wohl in der Verwandlung des neutralen Salzes in kohlensaures Kali und saures wasserhaltiges Salz ihre Erklärung finden, indem beim Abdampfen die Luft nicht gut abzuhalten ist; doch ist auch möglich, dafs das Salz sich beim Schütteln mit kaltem Wasser zersetzt hat in saures Salz und Aetzkali, welches letztere in die Lösung ging, ersteres aber beim ungelösten Salze zurückblieb.

Neutrales harnsaures Natron.

Die Darstellung des Salzes gelingt in derselben Weise wie qeim Kalisalz angegeben worden, sehr leicht; es scheidet sich das Salz in sehr harten Warzen ab, wenn man die durch Eindampfen concentrirte Lösung erkalten läfst, mit Wasser, nachher mit verdünntem Alkohol abgewaschen, wird es frei von Aetznatron.

Im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, gaben 1,644 Grm. davon 1,030 Grm. schwefelsaures Natron = 27,34 pC. Natron, was der Formel $NaO\ \overline{Ur} + HO$ entspricht, wonach das Salz mit dem früher beschriebenen gleiche Zusammensetzung hat.

170 Grm. Wasser von 15° lösen 2,723 Grm. Salz auf, somit bedarf das Salz 62 Thle. kaltes Wasser zu seiner Auflösung. Die aus dem festen Rückstande durch Salzsäure abgeschiedene und getrocknete Harnsäure wog 1,387 Grm., was 1,893 Natronsalz entspricht, so dafs demnach sich die für 1 Thl. Salz nöthige Menge Wasser auf 92 berechnet, woraus sich ebenfalls auf eine langsame Zersetzung des Salzes durch kaltes Wasser schliefsen läfst.

Neutrales harnsaures Ammoniak.

Ein neutrales Ammoniaksalz der Harnsäure scheint nicht zu existiren, seine Darstellung wurde mehrmals versucht, doch blieben unsere Bemühungen fruchtlos. Das neutrale Kalisalz wurde mit Salmiak, und auch mit essigsaurem Ammoniak bei Anwendung von Weingeist behandelt, wir erhielten jedoch saures Salz. Die Harnsäure wurde in Wasser suspendirt, dann in eine weingeistige Ammoniaklösung gegossen, auch hier war ein saures Salz das Product.

Da es wahrscheinlich war, dafs das Salz beim Trocknen zersetzt wurde, indem ja das saure Salz schon in einer kochenden Flüssigkeit sein Ammoniak verliert, so wurden die auf oben angegebene Weise dargestellten Salze, feucht nur zwischen

Papier ausgedrückt und ohne sie einer weitern Trocknung zu unterwerfen, in der Art analysirt, dafs in ihnen das Verhältnifs der Harnsäure und des Ammoniaks bestimmt wurden; auch hier wurde auf 1 Aeq. Ammoniak 2 Aeq. Harnsäure gefunden.

So gaben 1,066 Grm. feuchtes Salz mit ammoniakalischem Weingeist dargestellt 0,598 Grm. Harnsäure und 0,693 Platinsalmiak, welche Zahlen im Verhältnifs stehen wie das Aequivalent des Platinsalmiaks zu 2 Aeq. der Harnsäure.

Neutrale harnsaure Magnesia.

Vermischt man eine kochende Lösung von essigsaurer Magnesia, Chlormagnesium oder überhaupt eines Magnesiasalzes mit einer verdünnten Lösung des neutralen harnsauren Kali's, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab, der nur zum Theil in heifsem Wasser löslich ist; man kann aus ihm saures harnsaures Magnesiasalz ausziehen, indem Magnesiahydrat als Rückstand bleibt. Filtrirt man die kochende Lösung schnell, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer steifen, vollkommen klaren Gallerte, die sich nach einiger Zeit trübt; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit wieder hergestellt und erst nach längerem Kochen scheidet sich Magnesiahydrat aus. Es läfst dies Verhalten wohl auf die Existenz eines neutralen Magnesiasalzes schliefsen, doch erhält man, wenn man die gelatinirende Flüssigkeit mit Alkohol präcipitirt, einen Niederschlag, der saures Salz ist, indem er bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen, aus 0,478 Grm. 0,099 Grm. phosphorsaure Magnesia und 0,363 Grm. Harnsäure gab, was für 100 Thle. 7,6 pC. Magnesia und 67,7 wasserfreier Harnsäure entspricht. Bei Untersuchung des durch Kochen einer Magnesialösung (diese im Ueberschufs) mit neutralem harnsaurem Kali entstehenden Niederschlages, ergab sich, dafs derselbe stets mehrere Procente Kali enthielt. Er enthält auf 1 Aeq. Magnesia 1 Aeq. Harnsäure, da er sich aber nur unter Zurücklassung von Magnesia löst, so kann man eben

sogut annehmen, dafs Magnesiahydrat, mit saurem Salze gemengt, präcipitirt wird, sonst müfste die Darstellung des neutralen Salzes durch Kochen der Harnsäure mit Magnesiahydrat gelingen. Es fand sich ferner eine Vermehrung an Magnesia im Niederschlage, in dem Maafse als die Flüssigkeit länger gekocht wurde, so dafs dieselbe im getrockneten Niederschlage bis zu 26 pC. stieg.

Wir theilen hier die vielen Analysen, welche mit diesen Niederschlägen ausgeführt wurden, nicht weiter mit, glauben uns jedoch hinlänglich von der Unmöglichkeit, ein neutrales harnsaures Magnesiasalz darzustellen, überzeugt zu haben. Die Schwerlöslichkeit der Magnesia mag der Grund seyn.

Alle Versuche, neutrale Doppelsalze der Magnesia mit Ammoniak, Kali, Natron darzustellen, mifslangen uns völlig, wir erhielten stets Gemenge von sauren Salzen, gemengt mit Magnesiahydrat.

Die neutralen Salze der Harnsäure mit Kalk, Baryt, Strontian sind leicht darzustellen, am reinsten erhält man sie durch Kochen der Auflösungen dieser Basen in Wasser mit Harnsäure. Auch bei der Behandlung der Salze dieser Erden mit Auflösungen von neutralem Kalisalz entstehen die Salze, werden ganz rein und frei von kohlensaurem Salz, wenn man die Auflösung des neutralen harnsauren Kali zuvor mit wenig Salz der genannten Basen kocht, den entstandenen Niederschlag der zum gröfsten Theil kohlensaure Erden enthält, abfiltrirt und das Filtrat erst zur Fällung verwendet.

Neutraler harnsaurer Kalk.

In eine kochende Lösung von Chlorcalcium wurde allmälich eine Auflösung von neutralem harnsaurem Kali, die zuvor, wie oben gesagt, durch Chlorcalcium von Kohlensäure befreit

worden, getröpfelt, bis der anfangs entstehende, aber leicht sich wieder lösende Niederschlag bleibend zu werden anfing. Dann wurde die klare Flüssigkeit eine Stunde hindurch gekocht, wo plötzlich eine Abscheidung eines körnigen, schweren Niederschlages stattfand. Der Niederschlag abfiltrirt, mit heifsem Wasser so lange gewaschen, bis der Chlorgehalt aus dem Wasser verschwunden, wurde im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,465 Grm. gaben 0,227 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,752 Grm. gaben 0,363 Grm. kohlensauren Kalk.

Es war zu untersuchen, ob das bei 100° getrocknete Salz in höherer Temperatur Wasser abgiebt, zu welchem Ende es im Wasserstoffstrom auf 170° erhitzt wurde. 1,423 Grm. verloren 0,025 Grm. oder 1,8 pC., so dafs man wohl annehmen kann, dafs das Salz bei 100° wasserfrei ist, was sich auch aus der nachstehenden Verbrennung ergiebt.

Ein Volumen Kalkwasser wurde zum Kochen erhitzt, dann mit Harnsäure, welche im Wasser suspendirt war, gesättigt, bis die Flüssigkeit anfing sauer zu reagiren, der entstandene Niederschlag von Kalkhydrat löste sich wieder auf. Die klare Flüssigkeit wurde nun mit einem dem ersten Volumen gleichen Kalkwasser versetzt, und so lange gekocht, bis sich das Salz körnig und schwer absetzte, was ebenfalls bei einem gewissen Zeitpunkt eintritt.

Bei diesen Darstellungen ist besonders die atmosphärische Luft abzuhalten, weshalb dieselben im Kolben vorgenommen werden müssen, widrigenfalls die Salze leicht Kohlensäure anziehen und sich für die Analyse nicht eignen.

Das mit Kalkwasser dargestellte Salz wurde ebenfalls im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

III. Davon gaben 0,768 Grm., mit chromsauren Bleioxyd verbrannt, 0,769 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

IV. 0,529 Grm. gaben 0,340 Grm. Gyps.

Aus den vier vorstehenden Analysen berechnet sich die Formel $CaO + C_5 N_2 H O_2$, welche in 100 Thln. verlangt:

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Kalk	27,18	27,34	27,03		26,91
Kohlenstoff	29,13	„	„	27,09	„
Stickstoff	27,19	„	„	„	„
Wasserstoff	0,97	„	„	1,47	„
Sauerstoff	15,53	„	„	„	„
	100,00.				

Das Salz zeigt sich unter dem Mikroscop als undurchsichtige Körner ohne krystallinische Structur, es löst sich im Wasser mit stark alkalischer Reaction, seine Auflösung zersetzt sich beim Kochen nicht. Bei 190° zersetzt es sich, wird braun, es verbrennt leicht zu einem weifsen Rückstande.

170 Grm. kochendes Wasser lösen 0,1175 Grm., wonach 1 Theil Salz 1440 Theile heifses Wasser zur Lösung nöthig haben.

170 Grm. kaltes Wasser lösen 0,113 Grm., 1 Theil Salz erfordert also 1500 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung.

Löslichkeit des sauren harnsauren Kalks in Wasser.

170 Grm. heifses Wasser lösen 0,615 Thle., 170 Thle. kaltes Wasser 0,2815 Thle. 1 Thl. saurer harnsaurer Kalk erfordert somit 276 Thle. heifses und 603 Thle. kaltes Wasser zu seiner Auflösung.

Das saure Kalksalz ist daher bedeutend löslicher als das neutrale, doch ist es wahrscheinlich, dafs das neutrale Salz in kaltem Wasser bedeutend löslicher ist, als die obigen Zahlen angeben, denn es währt sehr lange, ehe sich Kalkwasser, was zur Hälfte mit Harnsäure gesättigt ist, beim Kochen trübt und dieses harte körnige Salz ausscheidet; kalt kann eine solche Lösung lange stehen, ohne dafs sich daraus harnsaures Salz ab-

setzt. Das in kaltem Kalkwasser vorhandene Salz mag vielleicht ein wasserhaltiges seyn, was beim Kochen sein Wasser und seine Verwandtschaft zu demselben verliert, wodurch es seine Löslichkeit im Wasser zum gröfsten Theil einbüfst.

Erscheinungen der Art sind bei Kalksalzen nicht selten.

Neutraler harnsaurer Strontian.

In eine kochende, gesättigte Lösung von Strontianhydrat wurde Harnsäure, die in Wasser vertheilt war, gebracht, so dafs von der Base viel im Ueberschufs blieb; die ersten Quantitäten Harnsäure lösten sich vollständig auf, nachdem aber mehr hinzugefügt worden, schied sich ein unter dem Mikroscop in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln erscheinendes Salz aus; nach längerem Kochen trennten sich die Nadeln.

Das Salz ist in Wasser löslich, seine Auflösung reagirt stark alkalisch, scheidet, mit Salzsäure versetzt, Harnsäure ab; um uns zu überzeugen, ob dasselbe durch Wasser zersetzt wird, wurde es so lange mit kochendem Wasser auf einem Filter gewaschen, bis etwa noch $^1/_{10}$ des ursprünglichen Quantums ungelöst war, dieses wurde im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen. I. 0,874 Grm. gaben 0,564 Grm. schwefelsauren Strontian.

Von einer andern gleichen Darstellung gaben nach dem Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrom II. 0,737 Grm. Salz 0,475 Grm. schwefelsauren Strontian, III. und 0,768 Grm. 0,429 Grm. Harnsäurehydrat.

Diese Zahlen führen zu der Formel $SrO + C_5 N_2 HO_2 + 2 HO$, welche für 100 Theile verlangt:

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Strontian	35,78	36,37	36,32	„	„
Harnsäure	51,73	„	„	49,85	„
Wasser	12,49	„	„	„	11,13
	100,00.				

Das bei 100° getrocknete Salz wurde im Oelbade bis auf 165° erhitzt und es verloren 2,335 Grm. im Wasserstoffstrom 0,260 Grm. = 11,13 pC., was nahe 2 Aeq. Wasser entspricht.

Demnach mufs das bei 165° getrocknete Salz durch SrO + C_5 N_2 HO_2 ausgedrückt werden.

Das Salz zieht leicht Kohlensäure aus der Luft an, zersetzt sich bei 170°, seine Asche brennt sich leicht weifs.

170 Thle. siedendes Wasser lösten 0,096 Thle. Salz auf, 170 Thle. kaltes Wasser lösten 0,039 Thle. auf, es löst sich also 1 Thl. Salz in 1789 Thlen. heifsem Wasser und in 4300 Thlen. kaltem Wasser auf.

Vom früher beschriebenen sauren Natronsalz wurde ebenfalls die Löslichkeit in Wasser bestimmt. 170 Thle. heifses Wasser lösten 0,074 Thle. Salz, 170 Thle. kaltes Wasser 0,032 Thle. Salz auf, es verlangt also 1 Thl. saurer harnsaurer Strontian 2297 Thle. heifses und 5312 Thle. kaltes Wasser zu seiner Lösung.

Neutraler harnsaurer Baryt

Den neutralen harnsauren Baryt erhält man am leichtesten mittelst Barytwasser und Harnsäure, wie beim Strontiansalz angeführt worden; auch durch Zersetzung von Chlorbarium mit neutralem harnsaurem Kali. Das Salz scheidet sich als schwerer körniger Niederschlag ab, es zieht leicht Kohlensäure an, löst sich in Wasser ohne Zersetzung, seine Auflösung reagirt stark alkalisch und scheidet, mit Salzsäure versetzt, Harnsäure ab; es wird bei 180° zersetzt, schmilzt in höherer Temperatur indem es sich schwärzt, seine Asche brennt sich sehr schwer weifs.

Bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet gaben 0,870 Grm. 0,621 Grm. schwefelsauren Baryt und 7,132 Grm. bis auf 170° erhitzt, verloren 0,406 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel $BaO + C_5 N_2 HO_2 + HO$, welche für 100 Theile verlangt :

	berechnet	gefunden
Baryt	47,63	46,84
Harnsäure	46,76	»
Wasser	5,61	5,69.

Von dem bei 170° getrockneten Salze, der Analyse unterworfen, gaben :

I. 0,450 Grm. 0,336 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,7845 Grm. 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser.

III. 0,652 Grm. 0,488 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diefs führt zu der Formel $BaO + C_5 N_2 HO_2$, welche in 100 Theilen verlangt :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Baryt	50,46	49,12	»	»
Kohlenstoff	19,82	»	20,64	20,61
Stickstoff	18,50	»	»	»
Wasserstoff	0,66	»	0,84	0,83
Sauerstoff	10,56	»	»	»

Von neutralem harnsaurem Baryt wurden durch 170 Thle. kochendes Wasser 0,062 Thle. gelöst, ein gleiches Quantum kaltes Wasser löste 0,0215 Thle., daraus berechnet sich für 1 Thl. Salz 2700 Theile kochendes und 7900 Thle. kaltes Wasser als Lösungserfordernifs.

Neutrales harnsaures Bleioxyd.

Tröpfelt man in eine verdünnte kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd eine ebenfalls verdünnte Lösung von neutralem harnsaurem Kali, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, filtrirt man diesen ab und setzt dann eine neue Quantität

harnsaures Kali zu, so erhält man einen schweren, völlig weifsen, leicht auswaschbaren Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich und durchaus amorph ist. Er kann bis auf 160° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen und seine weifse Farbe zu verändern.

Um in diesem Salze das Bleioxyd zu bestimmen, wurde dasselbe mit Salpetersäure gekocht, die Flüssigkeit mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure versetzt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurden erhalten :

I. Aus 0,476 Grm. 0,389 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, II. aus 0,484 Grm. 0,395 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, III. aus 0,449 Grm. bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,229 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

Die Formel $PbO + C_5 N_2 HO_2$ verlangt in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden	
Bleioxyd	59,80	58,76	58,85
Kohlenstoff	16,08	»	13,91
Stickstoff	15,01	»	»
Wasserstoff	0,53	»	1,09
Sauerstoff	8,58	»	»

Das bei 100° getrocknete Salz wurde im Wasserstoffstrome bis auf 150° erhitzt, verlor dadurch eine sehr geringe Quantität Wasser, in diesem Zustande analysirt gaben :

I. 0,425 Grm. 0,348 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,631 » 0,510 » » »

III. 0,700 » 0,365 » Kohlensäure und 0,064 Grm. Wasser.

Die Formel $PbO + C_5 N_2 HO_2$ verlangt für 100 Theile

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Bleioxyd	59,80	60,27	59,49	„
Kohlenstoff	16,08	„	„	14,43
Stickstoff	15,01	„	„	„
Wasserstoff	0,53	„	„	1,01.
Sauerstoff	8,58	„	„	„

Das Salz scheint hiernach bei 100° wasserfrei zu seyn, auch scheint es kein Bleioxydhydrat zu enthalten, denn dieses mufste bei 150° sein Wasser verlieren, dennoch aber differirt der Wasserstoffgehalt sehr, was über den Wassergehalt des Salzes Zweifel läfst.

Die Darstellung anderer neutraler Salze mit Oxyden schwerer Metalle gelang uns nicht; wir verwendeten dazu das neutrale Kalisalz, brachten es mit den Salzen von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul, Manganoxydul zusammen, doch in keinem Falle erhielten wir Verbindungen, die wir für Salze halten konnten, die Silbersalze werden durch eine Lösung von neutralem Kalisalz sogleich schwarz gefällt, wir standen daher davon ab, diese Salze oder Niederschläge näher zu untersuchen.

Da die Kenntnifs der Löslichkeit der harnsauren Salze für den Mediziner von Interesse seyn kann, so erscheint es uns nicht überflüssig die Salze hier nochmals zusammenzustellen; man ersieht daraus, dafs die Kalksalze wohl am geeignetsten sind, die Bildung von Harnsäureharnsteinen zu verhindern, da das saure Kalksalz, nächst den neutralen Salzen der Alkalien, deren Existenz im Organismus nicht gut angenommen werden kann, da Kohlensäure dieselben schon zersetzt, das löslichste unter allen ist.

1 Theil Salz erfordert Wasser zur Lösung:

	kaltes	siedendes
Neutrales harnsaures Kali . .	44	35
Saures „ „ . .	790	75
Neutrales „ Natron . .	77	85
Saures „ „ . .	1150	122
„ „ Ammoniak	1600	unbestimmt
Neutraler harnsaurer Baryt . .	7900	2700
Saurer „ „ . .	unlöslich	unlöslich
Neutraler „ Strontian .	4300	1790
Saurer „ „ . .	5300	2300
Neutraler „ Kalk . .	1500	1440
Saurer „ „ . .	603	276
Saure harnsaure Magnesia . .	3750	160.

Ueber den Schwefelgehalt der Gallen einiger Thiere;

von Dr. *A. Bensch.*

Die Kenntnifs von der Zusammensetzung der Gallen verschiedener Thiere ist, um über die Funktion der Galle in's Klare zu kommen, von grofser Wichtigkeit. Ehe man sich vom Schwefelgehalt der Galle genauer überzeugt hatte, nahm man, freilich wohl ohne Grund, oft an, dafs die von Schleim und Salzen befreite, also gereinigte Galle eine gleiche Zusammensetzung habe; nachdem aber Redtenbacher den bedeutenden Gehalt an Schwefel im Taurin nachgewiesen hatte, hielt man es auch für wichtig, den Schwefel in der Galle zu bestimmen.

Schlieper analysirte die Galle einer Boa annoconda, er fand 6 pC. Schwefel. Die Ochsengalle zeigte nach meinen Versuchen 3 pC.; in der Schweinegalle konnte ich nur 0,3 pC. davon nachweisen.

Diese Thatsachen machten es mir wahrscheinlich, dafs der Schwefel gerade diejenige Substanz in der Galle sey, welche am geeignetsten wäre, um die Verschiedenheit der Gallen verschiedener Thierklassen darzuthun, wefshalb ich auf die Bestimmung desselben bei den nachstehenden Untersuchungen das gröfste Gewicht legte.

Die Reinigung der Galle wurde folgendermafsen vorgenommen. Die frische Galle wurde mit 3 Volum absolutem Alkohol vermischt, der Schleim durch Filtration getrennt, die alkoholische Auflösung zur Trockene verdunstet, der Rückstand gepulvert, bei 100° getrocknet, mit absolutem Alkohol übergossen und in einem Kölbchen 24 Stunden digerirt. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde im Wasserbade auf $^1/_8$ ihres Volums eingedampft, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, so oft mit erneutem Aether geschüttelt, bis dieser beim Verdunsten auf einem Uhrglase kein Fett mehr rückständig liefs. Die so von Salzen und Fett befreite Gallenlösung wurde dann mit ganz reiner, eigens zu diesem Zweck bereiteter Blutkohle entfärbt. Die in den meisten Fällen ganz farblose Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand bei 110° getrocknet.

Die Bestimmung des Schwefels geschah nach der von Rüling *) angewandten Methode, mit dem Unterschiede, dafs gleich von vornherein zum Aetzkali $^1/_{20}$ Salpeter zugesetzt wurde, was verhinderte, dafs die Silberschale angegriffen wurde.

Die Darstellung des schwefelsäurefreien Aetzkalis gelang mir auf folgende, sehr wohlfeile Weise am besten. 1 Theil trockenes Aetzkali wurde mit 2 Theilen 80procentigem Alkohol

*) Diese Annal. Bd. LVIII. S. 301.



(nicht absolutem) Weingeist übergossen, in einer zugestopften starken Flasche stündlich gut umgeschüttelt, bis es völlig zerflossen war. Nach 24stündigem ruhigen Stehen wurde die obere alkoholische Schicht mit einem Heber vorsichtig abgenommen, durch mit absolutem Alkohol befeuchtetes Papier filtrirt (durch mit Wasser befeuchtetes Papier gelingt die Filtration nicht). Die alkoholische klare Kalilösung wurde mit ¼ ihres Volums Wasser versetzt, der Weingeist durch Destillation getrennt und die wässerige Kalilauge in eine Silberschale eingedampft, indem das sich auf der Oberfläche abscheidende Aldehydharz mit einem Spatel abgenommen wurde.

Ochsengalle.

Die gereinigte Galle reagirte alkalisch, blähte sich bei 110° nicht auf; von zwei verschiedenen Gallen wurde der Schwefelgehalt bestimmt.

I. 1,210 Grm. gaben 0,331 Grm. schwefelsauren Baryt = 3,78 pC. Schwefel.

II. 0,863 Grm. gaben 0,212 Grm. schwefelsauren Baryt = 3,39 pC. Schwefel.

Da die Ochsengalle schon oft und mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden, so hielt ich es für überflüssig, die anderen Bestandtheile ebenfalls zu bestimmen.

Kalbsgalle.

Es wurden für die Untersuchung die Gallen von solchen Kälbern genommen, die noch nicht von der Mutter entfernt worden, denen also die Muttermilch lediglich zur Nahrung gedient hatte. Die Gallen waren stets von hellgelber Farbe, reagirten alkalisch und liefsen sich leicht entfärben, bei 110° blähten sie sich nicht auf.

Von der gereinigten Galle gaben 0,764 Grm. 0,108 Grm. Asche = 13,15 pC.

Diese löste sich völlig in Wasser, reagirte stark alkalisch, brauste mit Essigsäure nicht, wohl aber mit Salzsäure; nach der Sättigung mit Salzsäure war Ammoniak nachzuweisen, was auf die Gegenwart von cyansaurem Alkali schliefsen läfst. Die Lösung enthielt Natron, Kalk und Spuren von Magnesia; ferner viel Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,646 Grm. Galle 1,313 Grm. Kohlensäure und 0,451 Grm. Wasser.

Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter wurden aus 0,318 Grm. Galle 0,113 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Nach der von Dumas angegebenen Methode gaben, mit Berücksichtigung der von Melsens angegebenen Vorsichtsmafsregeln, 0,815 Grm. Galle 23 Cubikcentimeter Stickgas (T = 17° Barometer 741 Millimeter.)

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Kalbsgalle für 100 Theile :

		Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	55,43	63,82
Stickstoff	3,28	3,78
Wasserstoff	7,75	8,92
Schwefel	4,88	5,62
Sauerstoff	15,51	17,86
Asche	13,15	„
	100,00	100,00.

Hammelsgalle.

Die Hammelsgalle ist meistentheils sehr dunkel grünlichbraun gefärbt, läfst sich schwer entfärben und reagirt alkalisch, gereinigt, bläht sie sich bei 110° nicht auf.

Von der gereinigten weifsen Galle gaben 0,565 Grm. 0,067 Grm. Asche; diese löste sich völlig in Wasser, reagirte stark alkalisch, wurde durch Ammoniak nicht gefällt, sie enthielt

Natron, viel Phosphorsäure und Schwefelsäure, Spuren von Chlor, mit Salzsäure brauste sie, nicht aber mit Essigsäure.

Aus der gereinigten Galle wurden von 0,721 Grm. bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd erhalten 1,482 Grm. Kohlensäure und 0,510 Grm. Wasser.

0,649 Grm. gaben 0,255 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,997 Grm. gaben 34 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° und 750 Millimeter.

Die procentische Zusammensetzung der Hammelsgalle berechnet sich daraus wie folgt:

		Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	57,32	64,84
Stickstoff	3,94	4,45
Wasserstoff	7,85	8,88
Schwefel	5,71	6,46
Sauerstoff	13,32	15,37
Asche	11,86	"
	100,00	100,00.

Von einer anderen gereinigten Hammelsgalle wurden aus 1,016 Grm. 0,392 Grm. schwefelsaurer Baryt = 5,34 pC. Schwefel erhalten.

Ziegengalle.

Die Galle war von hellbrauner Farbe, die alkoholische, vom Schleim befreite Lösung zeigte eine röthliche Färbung, die nach der Entfärbung mit Thierkohle schwach, aber sehr schön rosenroth auftrat. Die Galle reagirte alkalisch.

Die gereinigte Galle blähte sich bei 110° nicht auf, 0,280 Grm. gaben 0,037 Grm. Asche; diese enthielt Natron, Spuren von Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, wenig Chlor, sie löste sich in Wasser, reagirte stark alkalisch, brauste mit Salzsäure, nicht aber mit Essigsäure.

0,598 Grm. Galle, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,256 Grm. Kohlensäure und 0,442 Grm. Wasser.

0,346 Grm. gaben 0,131 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnen sich für 100 Theile Galle:

		Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	57,28	65,99
Stickstoff	nicht bestimmt	
Wasserstoff	8,21	9,46
Schwefel	5,20	5,99
Asche	13,21.	

Schweinegalle.

Die Schweinegalle ist im Allgemeinen gelblich gefärbt, ohne Einmengung von Grün, sehr häufig finden sich darin consistentere körnige Massen vertheilt, die ihr das Ansehen von halb erstarrtem Honig geben; sie reagirt alkalisch, bläht sich bei 110° nicht auf.

Die Asche unterscheidet sich nicht wesentlich von der anderer Gallen, enthält jedoch sehr wenig Schwefelsäure. Gorup Besanez, sowie Strecker und Gundelach nehmen an, dafs die Schweinegalle schwefelfrei sey; mir scheint jedoch der Schwefelgehalt zu constant zu seyn, als dafs er von aufgelösten schwefelsauren Salzen herrühren sollte.

Drei verschiedene Gallen auf gleiche Weise gereinigt, wurden auf ihren Asche- und Schwefelgehalt geprüft.

I. 0,939 Grm. Galle gaben 0,125 Grm. Asche = 13,31 pC.
0,508 Grm. Galle gaben 0,011 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,30 pC. Schwefel.

II. 0,853 Grm. Galle gaben 0,110 Grm. Asche = 12,89 pC.
0,978 Grm. Galle gaben 0,026 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,36 pC. Schwefel.

III. 1,080 Grm. Galle gaben 0,147 Grm. Asche = 13,61 pC.
1,678 Grm. Galle gaben 0,038 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,32 pC. Schwefel.

Bärengalle.

Die Galle rührte von einem Bären männlichen Geschlechts, der auf der Anatomie in Giefsen mit Blausäure vergiftet wurde; sie wurde zwei Stunden nach dem Tode des Thieres ausgeschnitten. Der Inhalt der Gallenblase betrug 4 Loth. Die rohe Galle reagirte alkalisch, schied mit Alkohol viel Schleim ab, gereinigt blähte sie sich bei 110° stark auf, reagirte ebenfalls alkalisch und bleichte nach einiger Zeit Lackmus.

0,510 Grm. gaben 0,043 Grm. Asche, welche in Wasser löslich war, ihre Lösung reagirte stark alkalisch, wurde bei Zusatz von Ammoniak schwach getrübt; sie enthielt Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Spuren von Chlor.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,455 Grm. Galle 0,963 Grm. Kohlensäure und 0,342 Grm. Wasser. Mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, gaben 1,075 Grm. 0,448 Grm. schwefelsauren Baryt und 1,051 Grm. 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt, so dafs sich für 100 Theile Galle berechnen :

Kohlenstoff	57,72	
Stickstoff	nicht bestimmt	
Wasserstoff	8,35	
Schwefel	5,75	5,93
Asche	8,42.	

Für den an Basen gebundenen Körper berechnen sich nach Abzug der Asche :

Kohlenstoff	63,02
Wasserstoff	9,12
Schwefel	6,38.

Hundegalle.

Die Hundegalle war hellgelb gefärbt, reagirte alkalisch, sie war von einem Hunde, welcher nicht ausschliefslich mit Fleisch ernährt worden war, sondern der, wie bei Hofhunden gewöhnlich, mit gemengtem Futter erhalten wurde.

Wegen Mangel an Material konnte nur der Schwefel in der gereinigten Galle bestimmt werden.

0,197 Grm. Galle gaben 0,089 Grm. schwefelsauren Baryt = 6,21 pC. Schwefel.

Wolfsgalle.

Die Galle von einem Wolf, welcher in Giefsen auf der Anatomie durch Strychnin vergiftet wurde, war schwach gelblich gefärbt, reagirte sauer, schied, mit Alkohol versetzt, viel Schleim ab, die gereinigte Galle bräunte sich schon bei 120°, ohne sich jedoch aufzublähen; wegen Mangel an Substanz mufste ich mich auf die Bestimmung des Schwefels beschränken.

1,128 Grm. gaben 0,412 Grm. schwefelsauren Baryt = 5,03 pC. Schwefel.

Fuchsgalle.

Die Gallenblase der Füchse ist so klein, dafs mir sechs Blasen kaum 1 Grm. gereinigte Galle lieferten, so dafs ich mich auf die Bestimmung der Asche und des Schwefels beschränken mufste. Die Galle der Füchse reagirt sauer, ist von gelblicher Farbe und besitzt einen sehr deutlichen Moschusgeruch.

Dieser Moschusgeruch tritt übrigens noch viel auffallender auf bei der Galle des Marders, von der ich jedoch nicht genug erhalten konnte, um eine Analyse damit auszuführen.

Von der gereinigten Fuchsgalle wurden aus 0,298 Grm. 0,113 Grm. schwefelsaurer Baryt = 5,21 pC. Schwefel erhalten. 0,480 Grm. Galle gaben 0,061 Grm. Asche = 12,71 pC.

Es berechnet sich also nach Abzug der Asche der Schwefelgehalt des an Natron gebundenen Körpers auf 5,96 pC.

Hühnergalle.

Zu nachstehenden Untersuchungen wurden die Gallen von sechzig Hühnern verwendet, sie waren sämmtlich rein dunkelgrün gefärbt, enthielten viel Schleim, reagirten alkalisch und

liefsen sich ziemlich leicht entfärben. Die gereinigte Galle blähte sich bei 110° nicht auf.

0,473 Grm. gereinigte Galle gaben 0,052 Asche; diese löste sich völlig in Wasser, reagirte alkalisch, wurde durch Ammoniak nicht gefällt, enthielt Natron, Spuren von Magnesia, viel Phosphorsäure, Schwefelsäure und etwas Chlor, sowie Cyansäure.

0,588 Grm. Galle gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,439 Grm. Wasser und 1,239 Grm. Kohlensäure.

0,634 Grm. gaben 0,229 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,087 Grm. gaben 34 Cubikcentimeter Stickgas (20° und 740 Millimeter).

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung der gereinigten Galle auf :

		Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	57,47	64,57
Stickstoff	3,51	3,95
Wasserstoff	8,29	9,31
Schwefel	4,96	5,57
Sauerstoff	14,78	16,60
Asche	10,99	„
	100,00	100,00.

Fischgalle.

Die Gallen wurden von verschiedenen Fischen, Hecht, Karpfen und Weifsfischen gesammelt, waren stets sehr dunkel gefärbt und hatten einen deutlichen Geruch nach Fischen. Die gereinigte Galle blähte sich nicht auf bei 110°, konnte auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu bräunen, sie reagirte alkalisch.

Die gereinigte Galle zeigte beim Verbrennen einen sehr auffallenden Geruch nach verbranntem Harn, die Asche schmolz sich leicht, löste sich in Wasser völlig auf, reagirte alkalisch und enthielt neben Natron, Phosphorsäure und Schwefelsäure, Spuren von Magnesia und Chlor.

0,893 Grm. Galle gaben 0,126 Grm. Asche.

0,501 Grm. Galle, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,026 Grm. Kohlensäure und 0,363 Grm. Wasser.

0,444 Grm. gaben 0,904 Grm. Kohlensäure und 0,320 Grm. Wasser.

Mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben:

I. 1,351 Grm. Galle 0,546 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1,088 Grm. gaben 0,435 Grm. schwefelsauren Baryt.

Mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,6195 Grm. 0,234 Grm. Platinsalmiak und 0,234 Grm. Platin.

Demnach besteht die Fischgalle in 100 Theilen aus:

	I.	II.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	55,98	55,41	64,85
Stickstoff	2,55	2,40	2,89
Wasserstoff	8,05	8,01	9,34
Schwefel	5,58	5,52	6,46
Sauerstoff	»	»	16,46
Asche	14,11	»	»

Ueber Anwendung und Darstellung des reinen Mannits;

von *Ruspini* in Bergamo *).

Der reine Mannit, schön krystallisirt oder geprefst in weifsen, krystallinisch körnigen, dem Hutzucker vollkommen ähnlichen Massen, ist, namentlich in Italien, als Abführungsmittel officinell geworden. Er wird bei Erwachsenen in Dosen von 1—2 Unzen gegeben, auch als Limonade mit einem Zusatz von Citronensaft. Für seine Darstellung giebt Hr. Ruspini folgende Vorschrift.

*) Aus dessen Manuele eclettico dei rimedj nuovi. Bergamo 1846. p. 121

Man löst Manna (am vortheilhaftesten eine der geringeren Sorten, die Manna Geracy) in ihrem halben Gewicht Regenwassers auf, klärt mit Eiweifs und colirt siedendheifs durch einen dichten wollenen Spitzbeutel. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse. Diese verwandelt man mit Hülfe eines Spatels und durch Verarbeiten mit den Händen in einen gleichförmigen Brei, den man auf einen leinenen Spitzbeutel giebt, um die Lauge abtropfen zu lassen, worauf man ihn stark auspreſst. Die dunkelbraune Lauge verdampft man zur Syrupsconsistenz, läſst sie wiederum erstarren und abtropfen und gewinnt daraus durch Pressen der Masse eine neue Portion Mannit. Die erhaltenen Preſskuchen von Mannit haben die Farbe von Rohzucker und enthalten noch viel Mutterlauge. Um sie davon zu befreien, rührt man sie mit kaltem Regenwasser zum dicken Brei an, den man auf einem leinenen Spitzbeutel und durch starkes Pressen wieder vom flüssigen Theil befreit. Die so erhaltenen Preſskuchen sind nun schon ziemlich weiſs. Diesen Mannit löst man nun in der 6—7fachen Menge heiſsen Wassers auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle und filtrirt sie heiſs, worauf sie nach fernerem Eindampfen prachtvolle, groſse Krystallisationen von vollkommen farblosem Mannit giebt.

Analyse des sauren chromsauren Ammoniaks und einiger chromsauren Doppelverbindungen;

von *Stephen Darby.*

Ich habe die folgenden Salze auf die Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. Will der Analyse unterworfen.

1. *Saures chromsaures Ammoniak.*

Man erhält es bekanntlich sehr leicht durch theilweises Sättigen von Chromsäure mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren

wird es vollkommen schwefelsäurefrei. Da es von Interesse war zu erfahren, ob in diesem bis jetzt nicht analysirten Salze wasserfreies Ammoniak oder das mit dem Kaliumoxyd isomorphe Ammoniumoxyd mit Chromsäure verbunden sey, so unterwarf ich es der Untersuchung.

Es zersetzt sich beim Erhitzen, wie diefs schon von Hayes und Böttger angegeben ist, in Wasser und Chromoxyd, das bisweilen unter schöner Feuererscheinung in grünen, den Theeblättchen ähnlichen Massen zurückbleibt. Nimmt man die Zersetzung in einer Röhre vor, so bemerkt man hierbei stets auch die Entwickelung von freiem Ammoniak, was die Ursache ist, dafs die Wasserbestimmung I. um nahe 2 pC. zu niedrig ausgefallen ist.

Die Zersetzungstemperatur liegt nach meinen Versuchen bei 200° C.

I. 0,349 Grm. des reinen, lufttrockenen Salzes lieferten 0,224 Grm. Chromoxyd = 84,96 Chromsäure.

II. 0,208 Grm. gaben 0,135 Grm. Chromoxyd = 85,20 Chromsäure.

I. 0,736 Grm. Salz gaben, in einer Röhre für sich, bei vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt, 0,154 Grm. Wasser = 20,9 pC.

II. 0,555 Grm. lieferten, in derselben Weise, jedoch mit chromsaurem Bleioxyd gemischt erhitzt, 0,128 Grm. Wasser = 23,0 pC.

In beiden Fällen war die Röhre hinten zu einer Spitze ausgezogen, die nach der Zersetzung abgebrochen wurde, um alles erzeugte Wasser in das Chlorcalciumrohr saugen zu können.

Das saure chromsaure Ammoniak hat demnach folgende Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
1 At. Ammoniak NH_3	17	»	»	»
2 » Chromsäure 2 CrO_3	100,6	85,4	84,96	85,2
NH_3, 2 CrO_3 = 117,6.				

Wird sämmtlicher Wasserstoff des Ammoniaks durch die Hälfte des Sauerstoffs der Säure in Wasser verwandelt, erzeugen sich also 3 At. Wasser, so müssen 23,0 pC. erhalten werden, was mit dem gefundenen übereinstimmt. Wäre es ein Ammoniumoxydsalz, so müfsten 4 At. Wasser = 28,6 pC. erhalten werden.

Das Salz entwickelt mit Kali sogleich Ammoniak und liefert mit Platinchlorid Platinsalmiak, so dafs es also mit dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak nicht verglichen werden kann.

Das neutrale chromsaure Ammoniak enthält nach der Analyse von Kopp 1 At. Wasser, womit auch eine von mir ausgeführte Wasserbestimmung übereinstimmt, die 47,0 pC. Wasser gab, statt 46,1, wie es die Formel verlangt

2. *Doppelsalz von saurem chromsaurem Ammoniak mit Quecksilberchlorid.*

Vermischt man gleiche Aequivalente von saurem chromsaurem Ammoniak und Sublimat in wässeriger Lösung, so erhält man grofse, tief rothe, leicht lösliche Krystalle, deren Analyse zu folgender Formel führte :

I. 0,728 Grm. lieferten 0,224 Grm. Chromoxyd.

II. 0,680 » » 0,212 Grm. »

Diefs entspricht :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
2 At. Chromsäure	100,62	39,7	40,4	40,8
1 „ Ammoniak	17	„	„	„
1 „ Quecksilberchlorid	135,47	„	„	„
NH_3, 2 Cr O_3 + Hg Cl — 253,09.				

3. *Doppelsalz von saurem chromsaurem Kali und Quecksilberchlorid.*

Ueberläfst man die Auflösungen von gleichen Aequivalenten sauren chromsauren Kali's und Quecksilberchlorid's der Verdunstung, so entstehen prächtig rothe spiefsige Krystalle, die nach der Formel KO, 2 Cr O_3 + Hg Cl zusammengesetzt und wie das vorhergehende Salz wasserfrei sind. Die Analyse gab :

1,699 Grm. Salz lieferten 0,722 Grm. Schwefelquecksilber und 0,448 Grm. Chromoxyd.

0,181 Grm. gaben 0,109 Grm. Chlorsilber.

Diefs entspricht :

		berechn.	gefund.
1 Aeq. Kali	47,2	„	„
2 „ Chromsäure	100,6	35,5	34,55
1 „ Chlor	35,4	12,5	14,8
1 „ Quecksilber	100,0	35	36,6
KO, 2 Cr O_3 + Hg Cl = 283,2		100,0.	

Der Ueberschufs des gefundenen Chlors rührt daher, dafs dem gefällten Chlorsilber eine Portion chromsaures Silberoxyd so innig anhängt, dafs es durch Salpetersäure nicht entzogen werden kann. Dieses Salz ist von Millon*) mit gleichem Resultate analysirt worden.

*) Berzel. Jahresbericht XXV. S. 293.

4. *Doppelsalz von neutralem chromsaurem Kali mit Quecksilberchlorid.*

Vermischt man eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag von basisch chromsaurem Quecksilberoxyd, dessen Zusammensetzung ebenfalls von Millon **) ausgemittelt wurde. Auch meine Analyse führte zu der Formel 3 HgO, Cr O_3; ich erhielt nämlich :

I. Von 0,285 Grm. des trocknen Salzes 0,030 Grm. Chromoxyd.

II. Von 0,521 Grm. 0,054 Grm. Chromoxyd.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
3 At.	Quecksilberoxyd	324	86,5	»	»
1 »	Chromsäure	50,3	13,5	13,8	13,6
	3 HgO, Cr O_3 =	374,3	100,0.		

Verdampft man die von diesem basischen Salze abfiltrirte und einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid enthaltende Flüssigkeit, so bilden sich kleine, schwach roth gefärbte, leicht in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit lösliche Krystalle, die folgende Zusammensetzung besitzen :

I. 0,633 Grm. lieferten 0,065 Grm. Chromoxyd und 0,157 Grm. schwefelsaures Kali.
0,198 Grm. lieferten 0,171 Grm. Chlorsilber.

II. 0,342 Grm. lieferten 0,205 Grm. HgS, 0,035 Grm. Cr_2 O_3 und 0,077 Grm. KO, SO_3 und 0,274 Grm. 0,236 Grm. Ag Cl.

III. 0,370 Grm. lieferten 0,038 Grm. Cr_2 O_3.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII. p. 333.

			berechn.		gefunden	
				I.	II.	III.
1 At. Kali	47,2		12,6	13,3	12,1	"
1 " Chromsäure	50,3		13,4	13,3	13,43	13,48
2 " Quecksilber	200		53,6	"	51,28	"
2 " Chlor	70,8		20,4	21,3	21,1	"

$KO, Cr O_3 + 2 Hg Cl = 368,3$.

Das nämliche Salz erhält man auch, wenn 1 Aeq. neutrales chromsaures Kali und 2 Aeq. Quecksilberchlorid oder gleiche Aequivalente beider unter Zusatz von so viel Salzsäure vermischt werden, dafs der entstehende Niederschlag sich wieder löst.

5. *Doppelsalz von einfach chromsaurem Kali und Cyanquecksilber.*

Dieses von Caillot und Podevin zuerst dargestellte Salz wurde von Poggiale *) und von Rammelsberg **) der Analyse unterworfen; ersterer giebt dafür die Formel $KO, Cr O_3 + 2 Hg Cy$, die auch L. Gmelin ***) für die wahrscheinlichere hält; Rammelsberg's Analyse führt zu der Formel $2 (KO, Cr O_3) + 3 Hg Cy$, mit welcher auch die nachstehenden, von mir erhaltenen analytischen Resultate übereinstimmen.

Das Salz war erhalten durch Verdunstenlassen einer Auflösung von gleichen Aequivalenten neutralen chromsauren Kalis und Cyanquecksilber; es bildete hellgelbe, grofse blättrige, leicht in Wasser lösliche Krystalle, die wasserfrei waren.

I. 0,383 Grm. gaben 0,050 Grm. $Cr_2 O_3$.
0,255 " " 0,159 " HgS.

*) Compt. rend. XXIII. 766.
**) Pogg, Annal. XLII. S. 131.
***) Handb. IV. 420.

II. 0,305 Grm. gaben 0,180 Grm. HgS und 0,041 Grm. $Cr_2 O_3$.
III. 1,363 „ „ 0,805 „ HgS, 0,188 Grm. $Cr_2 O_3$ und 0,415 Grm. KO, SO_3.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden	
			I.	II.	III.
2 At. Kali	94,4	16,7	„	„	16,48
2 „ Chromsäure	100,6	17,5	17,07	17,60	18,09
3 „ Quecksilber	300	52,2	52,47	50,80	50,80
3 „ Cyan	78	„	„	„	„

2 (KO, Cr O_3) + 3 Hg Cy = 573,0.

Rammelsberg fand in 100 Thln. 17,28 Kali 17,60 Chromsäure und 51,14 Quecksilber, was mit meinen Zahlen nahe übereinstimmt.

6. *Doppelsalz von chromsaurem Silberoxyd mit Cyanquecksilber.*

Versetzt man eine Auflösung des vorhergehenden Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange noch eine Fällung entsteht und dann, unter Erhitzen bis nahe zum Siedpuncte, so viel Salpetersäure, bis alles wieder gelöst ist, so erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung eines prächtig rothen, nadelförmigen Doppelsalzes, das in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem ist. Es enthält weder Salpetersäure noch Kali, wird durch Kochen mit starker Salpetersäure zersetzt und explodirt beim Erhitzen. — Die Analyse führte zu der Formel :

$$Ag\ O,\ 2\ Cr\ O_3 + 2\ Hg\ Cy.$$

I. 0,704 Grm. gaben 0,219 Grm. Ag Cl und 0,116 Grm. $Cr_2 O_3$.

II. 0,682 Grm. gaben 0,215 Grm. Ag Cl und 0,112 Grm. $Cr_2 O_3$.

Diefs entspricht :

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 At.	Silberoxyd	116	24,7	25,1	25,5
2 „	Chromsäure	100,6	21,3	21,6	21,6
2 „	Quecksilber	200	„	„	„
2 „	Cyan	52	„	„	„

$AgO, 2 CrO_3 + 2 Hg Cy = 468,6.$

7. *Neutrales chromsaures Quecksilberoxydul.*

Vermischt man eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so erhält man bekanntlich einen ziegelrothen Niederschlag, der nach den Analysen von Godon und L. Gmelin *) auf 4 At. Quecksilberoxydul 3 At. Chromsäure enthält. Das neutrale, aus gleichen Aeq. Säure und Base bestehende Salz war noch nicht dargestellt worden. Man erhält es sehr leicht als krystallinisches, lebhaft ziegelrothes Pulver, wenn man den obigen Niederschlag von basischem Salz mit etwas verdünnter Salpetersäure kocht oder auch, wenn man das oben beschriebene Doppelsalz von Cyanquecksilber mit chromsaurem Kali (3 Hg Cy + 2 [KO, CrO_3]) mit salpetersaurem Quecksilber*oxyd* versetzt, und den entstehenden Niederschlag mit etwas Salpetersäure bis zur Auflösung kocht; beim Erkalten fällt neutrales chromsaures Quecksilberoxydul als prachtvoll rothglänzendes Krystallpulver nieder. Die Analyse gab folgende Resultate :

a) *direct dargestelltes Salz* : 0,246 Grm. lieferten :

I. 0,036 Grm. Chromoxyd.

b) aus dem Doppelsalz 2 (KO, CrO_3) + 3 Hg Cy bereitet :

II. 0,383 Grm. gaben 0,057 Grm. Chromoxyd.

III. 0,453 „ „ 0,067 „ „

*) Dessen Handbuch III. 572.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
1 At. Chromsäure	50,3	19,4		19,2	19,5	19,1
1 „ Quecksilberoxydul	208	80,6		„	„	„
$Hg_2\,O + Cr\,O_3$ =	258,3	100,0				

Das Salz liefert, mit Salzsäure gelinde erwärmt, weifses Quecksilberchlorür und mit Ammoniak oder Kali wird es schwarz, wie alle Quecksilberoxydulsalze.

Untersuchungen über die Verbindungen einiger organischen Basen mit Schwefelcyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure;

von *Carl Dollfus.*

Seit durch die elementaranalytischen Untersuchungen der Herren Pelletier, Dumas und namentlich des Hrn. Prof. v. Liebig über die Zusammensetzung der organischen Basen das Interesse für diese zahlreiche und merkwürdige Classe von organischen Verbindungen geweckt, oder vielmehr gesteigert wurde, sind von verschiedenen anderen Chemikern mehr oder minder glückliche Versuche gemacht worden, die Formeln der wichtigeren dieser Pflanzenbasen einer Rectification zu unterwerfen. Wir sind, in Folge dieser verschiedenen Arbeiten für die meisten der analysirten Basen in den Besitz von zwei und selbst mehreren Formeln gelangt, ohne dafs bis jetzt mit Sicherheit zu entscheiden gewesen wäre, welche als die wahre betrachtet und beibehalten, welche als die falsche verworfen werden müsse.

Das Morphin und Codein, das Brucin und Strychnin und selbst das Chinin und Cinchonin bieten hierfür die auffallendsten Belege; alle diese Basen sind oft und wiederholt von ausgezeichneten Analytikern untersucht worden, die verschiedenen Analysen, auf ein und dasselbe Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, stimmen, wie man aus dem Nachfolgenden ersehen wird, so gut mit einander überein, als es die Genauigkeit unserer analytischen Methoden nur gestattet; die meisten jetzt noch herrschenden Zweifel beziehen sich, trotz der genauen und übereinstimmenden Kohlenstoffbestimmungen, auf die Anzahl der Kohlenstoffatome, die in einem Aequivalent der Base enthalten sind, sie sind demnach begründet theils in einer Unsicherheit oder Ungenauigkeit der vorhandenen Atomgewichtsbestimmungen, theils auch in der Wahl solcher Salze der organischen Basen, deren Kohlenstoffgehalt man, bei Aufstellung der Formel, ein Stimmrecht zuerkannte.

Die Beobachtungen von Artus *), von Henry **) und von Lepage ***), dafs die Salze vieler Pflanzenbasen durch Schwefelcyankalium krystallinisch gefällt werden, machten es nicht unwahrscheinlich, dafs eine sorgfältige analytische Untersuchung dieser Verbindungen, soferne sie nur von constanter Zusammensetzung und rein dargestellt werden konnten, über die Anzahl von Kohlenstoffatomen in einem Aequivalent der Pflanzenbase entscheiden könne, da in einem Aequivalent des schwefelblausauren Salzes stets zwei Aequivalente Kohlenstoff mehr gefunden werden mufsten, als in der freien Pflanzenbase selbst.

Der Schwefelblausäuregehalt, also das Aequivalent dieser Verbindungen, läfst sich nach Versuchen, die Herr Prof. Will bei Gelegenheit seiner Analyse des schwefelblausauren Sina-

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. VIII. S. 255.
**) Journ. de pharm. T. XXIV. p. 194.
***) Berzel. Jahresb. XXII. S. 262.

pin's (des sogenannten Sinapin's oder Sulfosinapisin's) anstellte, mit grofser Genauigkeit ausmitteln, indem man ein genau bekanntes Gewicht der schwefelblausauren Verbindung in Wasser löst, das mit Salpetersäure schwach angesäuert ist und mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Das niederfallende käsige, in Salpetersäure völlig unlösliche Schwefelcyansilber wird auf einem bei 110° C. getrockneten Filter gesammelt, nach dem Auswaschen bei derselben Temperatur getrocknet und gewogen.

Ich habe diese Untersuchung auf die Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. Will auf die Verbindungen der Schwefelblausäure mit Morphin, Codein, Brucin, Strychnin und Cinchonin ausgedehnt; ich habe ferner einige analytische Versuche mit den merkwürdigen Verbindungen einiger dieser Basen mit Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure angestellt, Verbindungen, über deren Constitution bis jetzt keine analytische Untersuchung vorlag, ja deren Existenz sogar in Zweifel gezogen worden ist.

I. *Verbindungen der Schwefelblausäure mit Morphin, Codein, Brucin, Strychnin und Cinchonin.*

Man erhält diese Verbindungen im allgemeinen am leichtesten und reinsten, indem man eine weingeistige Auflösung der reinen Basen mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von Schwefelblausäure sättigt. Ist die schwefelblausaure Verbindung schwer löslich, so krystallisirt sie in der Regel sogleich vollkommen rein heraus, ist sie leichter löslich, so läfst man die Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation verdunsten.

Die Schwefelblausäure habe ich, zu diesen Versuchen, durch Destillation von Schwefelcyankalium mit verdünnter und nicht im Ueberschufs zugesetzter Schwefelsäure dargestellt. Durch Stehenlassen des Destillats in ganz gelinder Wärme erhält man

sie leicht frei von Schwefelwasserstoff und darin suspendirtem Schwefel.

Einige der schwefelblausauren Basen, die schwerer löslichen nämlich, lassen sich auch rein darstellen durch Vermischen einer wässerigen oder weingeistigen Auflösung von Schwefelcyankalium mit einer wässerigen oder weingeistigen Lösung des salzsauren, schwefelsauren oder salpetersauren Salzes der organischen Base; bei anderen gelingt es aber nicht, in dieser Weise eine reine Verbindung darzustellen; diefs ist der Fall mit dem schwefelblausauren Codein, das ein Doppelsalz mit Schwefelcyankalium zu bilden scheint und defshalb durch 6 — 8maliges Umkrystallisiren kaum frei von dem Kalisalz erhalten werden kann.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen mit Chinin ein schwefelblausaures Salz darzustellen, welches sich zur Analyse geeignet hätte. Die Schwefelblausäure bildet damit sehr leicht zwei Salze, ein gelbes, leicht harzartig zusammenbackendes und ein weifses, die immer zusammenkrystallisiren und nicht vollständig von einander zu trennen sind.

Einige der schwefelblausauren organischen Basen, wie das Codein- und Morphinsalz, schmelzen bei 100° C.; sie enthalten ein At. Wasser; andere, wie das Strychnin- und Brucinsalz, sind wasserfrei; sie lassen sich bis auf 110 — 120° erhitzen ohne zu schmelzen oder einen Gewichtsverlust zu erleiden.

Ich gehe nun zur Mittheilung der analytischen Resultate über.

1) *Schwefelblausaures Morphin.* — Es bildet, auf dem eben angegebenen Wege bereitet, kleine wasserhelle, glänzende Nadeln, die schon bei 100° schmelzen. Zur Analyse wurde defshalb das Salz nur bei 90° C. getrocknet.

0,2284 Grm. schwefelblausaures Morphin lieferten, in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,1044 Grm. bei 110° getrocknetes Schwefelcyansilber.

Das Atom des Salzes berechnet sich hieraus (H = I) zu 355, das des Morphins zu 296.

0,8099 Grm. der bei 90° getrockneten Verbindung gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,8014 Kohlensäure und 0,4248 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Thln.

Kohlenstoff	60,66
Wasserstoff	5,80.

Mit Zugrundelegung obigen Atomgewichts und der vorhandenen zahlreichen Analysen des reinen Morphins berechnet sich hieraus folgende Zusammensetzung des schwefelblausauren Morphins :

In 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
1 Aeq. Morphin 284 1 „ Wasser 9		293	83,24	83,40
1 „ Schwelfelblausäure		59	16,76	16,60
$C_{34}\ H_{18}\ NO_6, C_2\ N\ S_2\ H + HO$ =		352	100,00	100,00.

oder :

			berechnet	gefunden
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	60,84	60,66
20 „	Wasserstoff	20	5,63	5,80
2 „	Stickstoff	28	„	„
2 „	Schwefel	32	„	„
7 „	Sauerstoff	56	„	„
$C_{34}\ H_{18}\ NO_6 + C_2\ N\ S_2\ H + HO$		352.		

Die Formel des Morphins wäre hiernach $C_{34}\ H_{18}\ N\ O_6$; die danach berechneten Procente an Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, sehr wohl mit den von verschiedenen Analytikern erhaltenen Zahlen überein. — Für die älteren Analysen wurde hierzu der gefundene Kohlenstoffgehalt stets auf C = 6 zurückberechnet.

	berechnet	gefunden						
	$C_{34}H_{19}NO_6$	Liebig		Regnault		Will	Laurent	
		I.	II.	I.	II.		I.	II.
C	71,82	71,29	71,30	71,89	71,43	71,40	71,73	71,59
H	6,33	6,34	6,73	6,86	6,84	6,72	6,59	6,66

Man ersieht aus diesen Zahlen nun mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs das Aequivalent des Morphins 34 At. Kohlenstoff enthalten mufs und nicht 35, wie man früher annahm, oder 36, wie es L. Gmelin *) zu vermuthen scheint. — Die Formel C_{36} H_{19} NO_6 verlangt 72,7 pC. Kohlenstoff, also 1 pC. mehr als gefunden wurde.

Laurent**) stellt für das Morphin die Formel $C_{34}H_{19}NO_6$ auf, die 71,58 pC. C und 6,66 pC. H verlangt; es ist nicht zu läugnen, dafs diese Zahlen mit den meisten gefundenen sehr gut übereinstimmen, allein Laurent selbst erhielt in einem Versuch 0,2 pC. Kohlenstoff mehr und nahezu 0,1 pC. Wasserstoff weniger als die Rechnung verlangt, was, wie jeder Analytiker weifs, auch bei der genausten Methode stets umgekehrt zu seyn pflegt. — Enthielte das Morphin 19 Aeq. Wasserstoff, so hätte die schwefelblausaure Verbindung 5,95 pC. Wasserstoff liefern müssen, während ich nur 5,80 pC. erhielt.

2) *Schwefelblausaures Codein.* — Das Codein, welches zu den nachstehenden Versuchen diente, erhielt ich, wie die meisten übrigen Basen, aus der Fabrik des Hrn. Medicinalrath Merk in Darmstadt. Es war vollkommen rein und schön krystallisirt.

Das schwefelblausaure Codein läfst sich, wie schon oben erwähnt, nur mit reiner Schwefelblausäure leicht darstellen; bei Anwendung von Schwefelcyankalium krystallisirt eine, von mir nicht weiter untersuchte Verbindung heraus, die beim Umkry-

*) Handbuch IV. 159.

**) Diese Annal. Bd. LXII. S. 97.

stallisiren stets kalihaltig bleibt, was ich der Bildung eines Doppelsalzes zuschreibe.

Das reine schwefelblausaure Codein bildet wasserhelle, bei 100° schmelzbare Nadeln; es enthält 1 Aeq. Wasser.

0,2515 Grm. der Verbindung lieferten 0,1179 Grm. Schwefelcyansilber.

Ihr Atomgewicht ist hiernach = 353, das des Codeins + 1 Aeq. Wasser = 294.

0,3526 Grm. der bei 90° getrockneten Verbindung gaben ferner 0,8054 Grm. Kohlensäure und 0,3016 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff 62,30
Wasserstoff 6,13.

Aus diesen Zahlen und den vorhandenen, unten zusammengestellten Analysen des reinen Codeins ersieht man, dafs das schwefelblausaure Salz 1 Aeq. Wasser enthält; seine Zusammensetzung ist also in 100 Theilen :

				berechnet	gefunden
1 Aeq.	Codein	277	286	82,95	83,32
1 „	Wasser	9			
1 „	Schwefelblausäure		59	17,05	16,68
$C_{34} H_{19} NO_5, C_2 NS_2 H + HO$			= 345	100,00	100,00

oder :

			berechnet	gefunden
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	62,60	62,30
21 „	Wasserstoff	21	6,08	6,13
2 „	Stickstoff	28	„	„
2 „	Schwefel	32	„	„
6 „	Sauerstoff	48	„	„
		345.		

Die Formel des reinen, wasserfreien Codeins wäre hiernach $C_{34} H_{19} NO_5$; vergleicht man, mit den darnach berechneten Procenten an Kohlenstoff und Wasserstoff, die vorhandenen ana-

lytischen Resultate auf C = 6 zurückberechnet, so ergiebt sich, wie bei dem Morphin, eine Uebereinstimmung, die über die Anzahl der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läfst.

	berechnet	gefunden			
	$C_{34}H_{19}NO_5$	Regnault		Will	Gregory
		I.	II.		
C	73,64	73,32	72,96	73,15	73,14
H	6,86	7,23	7,19	7,25	7,23
N	5,05	4,89	»	»	4,82

Die von L. Gmelin angenommene Formel $C_{36} H_{20} NO_5$ verlangt 74,4 pC. Kohlenstoff, was sich zu weit von dem Ergebnifs des Versuchs entfernt.

Dagegen stimmt mit dem Resultat der Analyse sehr genau die Formel $C_{34} H_{20} NO_5$; sie verlangt 73,38 pC. Kohlenstoff und 7,19 pC. Wasserstoff, alsdann hätte aber das schwefelblausaure Codein 6,36 pC. Wasserstoff liefern müssen, während ich nur 6,13 pC. fand.

Das aus Wasser krystallisirte Codein ist $C_{34} H_{19} NO_5$ + 2 aq. — Gregory fand 5,65 pC.; die Rechnung verlangt 6,06

Wir hätten demnach für Morphin und Codein die Formeln:

		oder auch :
Morphin	$C_{34} H_{18} NO_6$	$C_{34} H_{19} NO_6$
Codein	$C_{34} H_{19} NO_5$	$C_{34} H_{20} NO_5$.

3) *Schwefelblausaures Brucin.* — Diese Verbindung wurde mittelst Brucin und Schwefelblausäure dargestellt; sie ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in wasserhellen Blättchen, die wasserfrei sind und bei 100° noch nicht schmelzen.

0,7364 Grm. lieferten 0,2674 Grm. Schwefelcyansilber. Hiernach berechnet sich :

das Atomgewicht des Salzes = 457

des reinen Brucins = 398.

Es gaben ferner 0,2445 Grm. schwefelblausaures Brucin 0,5668 Grm. Kohlensäure und 0,1351 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

Kohlenstoff	63,23
Wasserstoff	6,13.

Hieraus berechnet sich für die Zusammensetzung des schwefelblausauren Brucins die Formel :

$$C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8 + C_2\ N S_2\ H.$$

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Brucin	394	86,98	87,10
1 „	Schwefelblaus.	59	13,02	12,90
		453	100,00	100,00.

oder :

			berechnet	gefunden
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	63,57	63,23
27 „	Wasserstoff	27	5,96	6,13
3 „	Stickstoff	42	„	„
2 „	Schwefel	32	„	„
8 „	Sauerstoff	64	„	„
		453.		

Die wahre Formel des reinen Brucins ist also $C_{46}\,H_{26}\,N_2\,O_8$ und mit den danach berechneten Zahlen stimmen auch, so nahe es man nur erwarten kann, die vorhandenen Analysen überein, wenn man dieselben auf C = 6 zurückberechnet. Es zeigt diefs folgende Zusammenstellung :

	berechnet	gefunden				
	$C_{46}\,H_{26}\,N_2\,O_8$	Liebig	Regnault I.	Regnault II.	Ettling	Varrentr. u. Will
C	70,00	69,58	70,00	70,15	70,00	„
H	6,64	6,66	6,88	6,67	6,75	„
N	7,10	„	7,09	7,05	„	7,24

L. Gmelin *) hält die Formel C_{48} H_{26} N_2 O_8 für wahrscheinlich, dieselbe verlangt aber 70,9 pC. Kohlenstoff.

Das wasserhaltige Brucin hat demnach die Formel C_{46} H_{26} NO_8 + 7 aq. Sie verlangt 13,78 pC. Wasser, gefunden wurden 13,0 und 14,3.

Das Brucinplatinchlorid ist C_{46} H_{26} N_2 O_8 + Cl H + Pt Cl_2. Gefunden wurden :

			Varrentrapp und Will	
Platin	16,46	16,59	16,52	16,50 pC.

Die Rechnung verlangt 16,43 pC.

Das schwefelsaure Brucin ist C_{46} H_{26} N_2 O_8 + 7 aq. Gefunden wurden : 8,87 Schwefelsäure (Rechnung 9,03) und 12,33 Wasser (Varrentrapp und Will), die Rechnung beträgt 12,45 pC. Wasser.

4) *Schwefelblausaures Strychnin.* — Es krystallisirt sehr leicht in wasserhellen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten.

0,2904 Grm. der getrockneten Verbindung lieferten 0,1181 Grm. Schwefelcyansilber.

Atomgewicht der Verbindung 408
des Strychnins 349.

Es lieferten ferner 0,2778 Grm. schwefelblausaures Strychnin, bei 100° getrocknet, 0,6896 Grm. Kohlensäure und 0,1603 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

Kohlenstoff 67,70
Wasserstoff 6,39.

Hieraus berechnet sich für die Zusammensetzung des schwefelblausauren Strychnins die Formel :

$$C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4 + C_2\ N\ S_2\ H$$

In 100 Theilen :

*) A. o. a. O. S. 159.

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Strychnin	348	85,50	85,55
1 „	Schwefelblaus.	59	14,50	14,45
		407	100,00	100,00.

oder :

			berechnet	gefunden
46 Aeq.	Kohlenstoff	276	67,81	67,70
25 „	Wasserstoff	25	6,14	6,39
3 „	Stickstoff	42	„	„
2 „	Schwefel	32	„	„
4 „	Sauerstoff	32	„	„

$C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4,\ C_2\ NS_2\ H = 407$.

Das reine Strychnin wäre demnach nach der Formel $C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$ zusammengesetzt. Die danach berechneten procentischen Zahlen stimmen genau nur mit den von Gerhardt publicirten, der auch dafür dieselbe Formel aufstellt; die Analysen von Liebig und Regnault geben, auf C = 6 berechnet 0,8 — 1,0 pC. Kohlenstoff weniger, wie folgende Uebersicht zeigt :

	berechnet	gefunden.			
	$C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$	Liebig	Regnault I.	Regnault II.	Gerhardt
C	75,85	75,25	74,97	74,60	75,8
H	6,80	6,70	6,69	6,86	6,8
N	8,0	„	8,43	8,46	8,0.

Die Formel $C_{44}\ H_{23}\ N_2\ O_4$, wie sie von Liebig aufgestellt wurde, verlangt 76,08 Kohlenstoff und 6,62 Wasserstoff; sie stimmt für letzteres Element am genausten mit dem Versuch. L. Gmelin's Formel $C_{44}\ H_{22}\ N_2\ O_4$ verlangt dagegen 76,3 C und 6,3 H, was zu weit von den Analysen sich entfernt.

5) *Schwefelblausaures Cinchonin.* — Dasselbe krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Nadeln, die kein Wasser enthalten.

0,5303 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,2533 Grm. Schwefelcyansilber.

Atomgewicht der Verbindung 348
» des Cinchonins 289.

0,6003 Grm. gaben ferner 1,4937 Grm. Kohlensäure und 0,3583 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

Kohlenstoff 67,86
Wasserstoff 6,63.

Nach diesen Daten sind in 1 Aeq. der Verbindung 40 Aeq. Kohlenstoff, in 1 Aeq. Cinchonin somit, die Verbindung als die neutrale gedacht, 38 Aeq. Kohlenstoff vorhanden, was mit den von Laurent *) ausgeführten Bestimmungen zusammenfällt.

Das schwefelblausaure Cinchonin bestände also aus :

		berechnet	gefunden
1 Aeq. Cinchonin	294	83,29	83,03
1 „ Schwefelblaus.	59	16,71	16,97
$C_{38} H_{22} N_2 O_2 + C_2 N S_2 H$	= 353	100,00	100,00,

oder :

		berechnet	gefunden
40 Aeq. Kohlenstoff	240	67,9	67,86
23 » Wasserstoff	23	6,5	6,63
3 » Stickstoff	42	»	»
2 » Schwefel	32	»	»
2 » Sauerstoff	16	»	»
	353.		

Laurent hat in seiner Abhandlung nachgewiesen, dafs die Analysen der meisten übrigen Cinchoninsalze mit der Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_2$ am besten harmoniren; wir werden sogleich sehen, dafs diefs auch für die Verbindungen der Ferro- und Fer-

*) Diese Annalen Bd. LXII. S. 99.

ridcyanwasserstoffsäure mit Cinchonin bis zu einem gewissen Grade gültig ist.

II. *Verbindungen der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure mit Cinchonin und Chinin.*

Dafs Auflösungen der Salze mancher organischer Basen durch Ferrocyankalium gefällt werden, findet sich in mehreren Lehrbüchern der Chemie angeführt, über die Existenz von Verbindungen der Eisenblausäure mit organischen Basen war indessen soviel wie Nichts bekannt, wenn man eine Angabe von Bertazzi *) ausnimmt, der die Bereitung des Ferrocyanchinins, zum Behuf seiner Verwendung als Arzneimittel beschreibt. Die Existenz dieses ferrocyanwasserstoffsauren Chinins ist später von Pelouze **) zweifelhaft gemacht worden, freilich nur durch Präparate, die er aus Pariser Apotheken bezog.

Ich werde in dem Nachstehenden darthun, dafs die Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure in der That Verbindungen von constanter Zusammensetzung mit organischen Basen eingehen; ich habe meine Versuche bis jetzt nur auf die Chinin- und Cinchoninverbindungen dieser beiden merkwürdigen Säuren ausgedehnt, obwohl sie auch, wie ich mich überzeugt habe, mit den meisten übrigen Basen krystallisirbare Verbindungen bilden.

Man erhält die Verbindungen der organischen Basen mit Ferrocyanwasserstoffsäure am leichtesten rein und krystallisirt bei Anwendung der nach Posselt's Methode bereiteten reinen Säure ***). Mischt man eine alkoholische Lösung derselben mit

---

*) Berzelius Jahresber. XIII. 264.

**) Diese Annal. XLIV. S. 105.

***) Schüttelt man die Auflösung des Blutlaugensalzes in Wasser vor dem Zusatz der Salzsäure mit etwas Aether, so wird auch ohne Auskochen derselben und Erkalten bei Luftabschlufs, durch die Säure

den Lösungen der reinen Basen in derselben Flüssigkeit, so verhalten sie sich wie folgt :

Chinin und *Cinchonin* geben orange- oder citrongelbe krystallinische Niederschläge, die in Alkohol sehr schwer löslich sind.

Mit *Codein* entsteht zuerst eine weifse, im Ueberschufs der Säure lösliche Fällung; bei längerem Stehen krystallisirt die Verbindung in kleinen weifsen Nadeln heraus. Aehnlich verhalten sich *Veratrin*, *Morphin* und *Brucin*. Die letzteren vier Verbindungen sind indessen leichter zersetzbar, so dafs sie sich nicht umkrystallisiren lassen. Alle zersetzen sich leicht beim Erhitzen im trocknen oder gelösten Zustande und entwickeln dabei viel Blausäure; die Lösungen scheiden gleichzeitig weifses, sogleich sich bläuendes Eisencyanür ab, die trocknen Verbindungen hinterlassen beim Glühen auf dem Platinblech reines Eisenoxyd.

Die wässerigen Lösungen dieser Verbindungen zeigen gegen Eisenoxydsalze das bekannte Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Die Verbindungen der Ferridcyanwasserstoffsäure mit organischen Basen erhält man am einfachsten durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Ferridcyankalium mit einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Base.

Mit salzsaurem Chinin entsteht anfangs ein hellgelber, beim Schütteln dunkler und krystallinisch werdender Niederschlag; die Krystallblättchen sehen dem Musivgold täuschend ähnlich. Die Auflösungen beider Salze dürfen nicht zu sehr verdünnt seyn.

Mit salzsaurem Cinchonin entsteht ein aus kleinen Nadeln bestehender, gelber Niederschlag; Brucin, Morphin und Codein bilden, meist erst nach einiger Zeit, krystallinische Verbindungen,

---

sogleich eine blendend weifse Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt, die sich nachher ohne die mindeste Spur von blauer Färbung trocknen und umkrystallisiren läfst.

die sich, wie es scheint, noch viel leichter und mit denselben Erscheinungen zersetzen, als die entsprechenden ferrocyanwasserstoffsauren Basen. Ihre wässerigen Lösungen lassen sich nicht, selbst im leeren Raum oder über Schwefelsäure verdunsten, ohne blau zu werden oder ein blaues Pulver abzuscheiden.

1) *Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin.* — Die Elementaranalyse dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten:

0,365 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen in einem Platintiegel 0,0541 Grm. reines Eisenoxyd.

0,5918 Grm. gaben 1,1914 Grm. Kohlensäure und 0,3250 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,90
Wasserstoff	6,10
Eisen	10,30.

Auf 1 Aeq Eisen berechnen sich hieraus 25 Aeq. Kohlenstoff, was zu folgender Formel für das über Schwefelsäure getrocknete Salz führt:

				berechnet	gefunden
25	Aeq.	Kohlenstoff	150	54,94	54,90
15	„	Wasserstoff	15	5,49	6,10.
4	„	Stickstoff	56	„	„
3	„	Sauerstoff	24	„	„
1	„	Eisen	28	10,25	10,30

$C_{25}\ H_{15}\ N_4\ O_3\ Fe = 273.$

Die rationelle Formel des Ferrocyanwasserstoffsauren Cinchonins wäre also: $C_{19}\ H_{11}\ NO + Cfy,\ H_2 + 2\ HO$ oder $C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2 + 2\ (Cfy,\ H_2) + 4$ Aq.

2) *Ferridcyanwasserstoffsaures Cinchonin.* — Diese Verbindung bildet schön citrongelbe, harte, spiefsige Krystalle; einmal vollkommen trocken, erleidet sie, so wenig wie die vorhergehende, bei 100° keine Veränderung mehr. Ihre Auflösung zeigt gegen Eisenoxyd- und gegen Eisenoxydulsalze alle Eigen-

schaften der löslichen Ferridcyanverbindungen. Die Analyse ergab :

Von 0,4216 Grm. bei 100° getrocknetes Salz 0,0623 Grm Eisenoxyd. 0,650 Grm. lieferten 1,3163 Grm. Kohlensäure und 0,336 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen.

Kohlenstoff	55,22
Wasserstoff	5,70
Eisen	10,34

und führt am nächsten zu der Formel :

$C_{50}\ H_{29}\ N_8\ O_6\ Fe_2 = C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2 + 2\ Cfy + H_3 + 4\ aq.$

Diese verlangt in 100 Theilen :

				berechnet	gefunden
50	Aeq.	Kohlenstoff	300	55,04	55,22
29	»	Wasserstoff	29	5,30	5,70
8	»	Stickstoff	112	»	»
6	»	Sauerstoff	48	»	»
2	»	Eisen	56	10,27	10,34
			545.		

Das ferridcyanwasserstoffsaure Cinchonin würde sich demnach in seiner Elementarzusammensetzung nur unterscheiden durch 1 Aeq. Wasserstoff, welches darin auf 50 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten ist, als im ferrocyanwasserstoffsauren Cinchonin.

3) *Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin.* — Die Analyse dieser, in ihren Eigenschaften dem entsprechenden Cinchoninsalze ganz ähnlichen Verbindung gab folgende Zahlen :

I. 0,6376 Grm. lieferten 0,0833 Grm. Eisenoxyd.

II. 0,4372 » » 0,0568 » »

0,2165 » » 0,4204 » Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	52,9	„
Wasserstoff	6,0	„
Eisen	9,1	9,09

und führt am ungezwungensten zu der Formel :

$$C_{26}\ H_{17}\ N_4\ O_5\ Fe =$$
$$C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2 + Cfy\ H_2 + 3\ HO.$$

Diese verlangt in 100 Theilen :

				berechnet	gefunden
26	Aeq.	Kohlenstoff	156	52,5	52,9
17	„	Wasserstoff	17	5,7	6,0
4	„	Stickstoff	56	„	„
5	„	Sauerstoff	40	„	„
1	„	Eisen	28	9,4	9,1
			297.		

Ich will hier noch erwähnen, dafs die Analyse dieser Verbindungen nicht entscheiden soll über die wahre Zusammensetzung des Chinins oder Cinchonins, da sie ihrer leichten Veränderlichkeit wegen stets solche Schwankungen im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Eisengehalt ergeben werden, dafs ihnen kein Stimmrecht über die wahre Formel der Base zuerkannt werden darf.

Legt man der Zusammensetzung dieses Salzes die von Laurent *) für das Chinin aufgestellte Formel $C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_4$ zu Grunde, so wäre die des ferrocyanwasserstoffsauren Salzes, die am nächsten mit dem Versuch stimmt,

$$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_3 + 2\ Cfy,\ 4\ H + 4\ aq.$$

Sie verlangt 53,2 pC. Kohlenstoff, 5,3 pC. Wasserstoff und 9,9 pC. Eisen.

4) *Ferridcyanwasserstoffsaures Chinin.* — Eine kalte concentrirte, etwas freie Säure haltende Lösung von salzsaurem

*) A. a. O. S. 98.

Chinin mit einer concentrirten Auflösung von Ferridcyankalium einen goldgelben, aus krystallinischen Blättchen bestehenden Niederschlag, der nach dem Trocknen die gröfste Aehnlichkeit mit Musivgold hat. Er verliert bei 100° nichts an seinem Gewicht, löst sich leicht in Wasser, die Auflösung ist nicht ohne Zersetzung zu verdunsten.

0,3392 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,0478 Eisenoxyd.

0,3922 Grm. gaben 0,7889 Grm. Kohlensäure und 0,1930 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff	54,60
Wasserstoff	5,46
Eisen	9,86

und stimmt wohl am nächsten mit der Formel :

$$C_{52} H_{30} N_8 O_7 Fe_2 = 2 C_{20} H_{12} NO_2 + 2 Cfy + H_2 + 3 Aq.$$

Diese verlangt :

				berechnet	gefunden
52	Aeq.	Kohlenstoff	312	55,1	54,60
30	„	Wasserstoff	30	5,3	5,46
8	„	Stickstoff	112	„	„
7	„	Sauerstoff	56	„	„
2	„	Eisen	56	9,9	9,86
			566.		

Auch dieses Salz unterscheidet sich von dem ferrocyanwasserstoffsauren Chinin nur durch 1 Aequivalent Wasserstoff, welches darin auf 52 Aequivalente Kohlenstoff weniger enthalten ist.

Verhalten von Jod zu Anis- und Fenchelöl.

Versetzt man eine völlig gesättigte, kalte wässrige Auflösung von Jodkalium mit so viel Jod, als dieselbe aufzunehmen vermag und tröpfelt nun unter starkem Umschütteln in die so erhaltene dunkelbraune Jodlösung ätherisches Anis- oder Fenchelöl, so entsteht ein dickes gallertartiges Magma, welches auf Zusatz des sechs- bis achtfachen Volums Alkohol einen pulverförmigen Körper absetzt, der durch Waschen mit Weingeist blendend weifs wird.

Anis- und Fenchelöl verhalten sich zu der Jodauflösung vollkommen gleich, wie die nachstehenden, von Hrn. Rud. Rhodius auf meine Veranlassung mit dem weifsen Körper angestellten Analysen zeigen. — Mit Kümmelöl, Wermuthöl, Kamillenöl, Rainfarrnöl, Rautenöl, Nelkenöl, Pfeffermünzöl gelingt es nicht in dieser Weise ein ähnliches festes Product zu gewinnen.

Die Ausbeute des weifsen Körpers aus Fenchel- und Anisöl ist ziemlich reichlich, sie beträgt über die Hälfte des angewendeten Oels. Ein quantitativer Versuch mit Fenchelöl lieferte von 6,10 Grm. ätherischem Oel 3,344 Grm. des festen Products, also 54,8 pC.

Dasselbe ist im reinen Zustande ein blendend weifses, nicht krystallinisches, sehr lockeres und äufserst elektrisches Pulver. Es schmilzt erst weit über 100°; nach dem Erkalten erstarrt es zu einer farblosen, glasartigen Masse, ohne Spuren von Krystallisation. In höherer Temperatur verdampft es vollkommen, unter Verbreitung des Geruchs nach Anisöl, selbst wenn es mit ächtem Fenchelöl dargestellt wurde.

Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und in Alkohol von jeder Stärke; Aether löst es dagegen ziemlich reichlich auf; aus dieser Auflösung wird es wieder durch Alkohol fast vollständig und mit allen seinen Eigenschaften gefällt. — Kali, Ammoniak, verdünnte Schwefel- und Salzsäure sind darauf, selbst in der Siedhitze, ohne Wirkung; selbst von concentrirter Salpetersaure wird es nur bei anhaltendem Kochen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es sogleich dunkel braunroth und beim Erwärmen erhält man eine zwiebelrothe Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird.

Von trocknem Chlorgas wird das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur violett gefärbt, indem es sich, unter Chlorabsorption und Ausstofsung von salzsaurem Gas und ohne Schmelzung erwärmt; erhitzt man das Pulver vorher auf 100°, so tritt die violette Färbung nicht ein. Salzsaures Gas zeigt keine Einwirkung.

Es ist vollkommen frei von Jod; denn sein, über glühenden Aetzkalk in einer Glasröhre geleiteter Dampf ergab, nach der Auflösung des Kalks in verdünnter Salpetersäure, nicht die geringste Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

a) *Aus Fenchelöl dargestellter Körper.*

I. 0,3156 Grm. lieferten 0,9025 Grm. Kohlensäure

II. 0,2405 Grm. lieferten 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,1775 Grm. Wasser.

III 0,238 Grm. des durch Alkohol aus der ätherischen Lösung gefällten Körpers lieferten von 0,233 Grm. Substanz 0,6635 Grm. Kohlensäure und 0,178 Grm. Wasser.

b) *Aus Anisöl dargestelltes Product.*

IV. 0,243 Grm. gaben 0,6305 Grm. Kohlensäure und 0,1705 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	aus Fenchelöl			aus Anisöl
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	77,90	78,00	77,68	77,20
Wasserstoff	„	8,20	8,48	8,49
Sauerstoff	„	13,80	13,84	14,31.

Am nächsten entsprechen diesen Zahlen folgende Formeln:

		in 100 Thln.			
C_{30}	180	78,2	C_{30}	180	77,99
H_{18}	18	7,8	H_{19}	19	8,22
O_4	32	13,9	O_4	32	13,79
	230	100,0		231	100,00.

Für das Stearopten des Fenchel- und Anisöls haben Blanchet und Sell *) die Formel C_{10} H_6 O aufgestellt; der obige Körper wäre demnach aus dem Stearopten des Anis- und Fenchelöls entstanden, indem 3 At. desselben = C_{30} H_{18} O_3 entweder 1 At. Sauerstoff, nach der ersten Formel, oder 1 At. Wasser, nach der zweiten Formel, aufgenommen hätten. Die erstere Annahme ist die wahrscheinlichere, so ferne die Wirkung des Jods offenbar eine oxydirende ist, durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem Wasser auf das Stearopten und Bildung von Jodwasserstoffsäure.

Mit dieser Annahme stimmt auch die Analyse der Verbindung, die man, wie oben angegeben, durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf den weifsen Körper erhält. Das Chlor wurde, bei dem zur Analyse verwendeten Product, bei 100° so lange über den weifsen Körper geleitet, als noch eine Gewichtszunahme bemerkbar war und der Chlorüberschufs alsdann durch einen trocknen Luftstrom verdrängt.

Die Analyse desselben gab:

a) *Chlorverbindung aus Fenchelöl.*

*) Diese Ann. Bd. VI. S. 261.

0,3415 Grm. gaben 0,66 Grm. Kohlensäure und 0,145 Grm. Wasser.

0,4395 Grm. lieferten, durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,569 Grm. Chlorsilber.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,7
Wasserstoff	4,7
Chlor	31,9
Sauerstoff	10,7

und führt zu der Formel $C_{30} \left. \begin{matrix} H_{15} \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_4$, wonach 3 Aeq. Wasserstoff in dem Körper $C_{30}\ H_{18}\ O_4$ durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Diese Formel verlangt:

	$C_{30}\ H_{15}\ Cl_3\ O_4$.
Kohlenstoff	54,0
Wasserstoff	4,5
Chlor	31,6
Sauerstoff	9,9
	100,0.

Der Kohlenstoffverlust erklärt sich wohl aus einer etwas weiter gehenden Einwirkung des Chlors, also einem etwas gröfseren Chlorgehalt, wie er auch gefunden wurde. Eine zweite Analyse, mit einer aus Anisöl dargestellten Chlorverbindung, wo der Chlorgehalt noch etwas gröfser ausfiel, bestätigt diefs hinlänglich. Sie gab nämlich:

	In 100 Thln.
Kohlenstoff	51,5
Wasserstoff	4,8
Chlor	32,7
Sauerstoff	11,0.

Die Formel $C_{30} \left. \begin{matrix} H_{14} \\ Cl_4 \end{matrix} \right\} O_4$ verlangt aber 49,9 Kohlenstoff, 3,8 Wasserstoff und 38,5 Chlor.

H. Will.

Ueber einige Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure;

von *Eduard Schunck.*

Vor wenigen Jahren habe ich einige Versuche über die Wirkung der Salpetersäure auf Aloë *) veröffentlicht und unter den hierbei erhaltenen Producten eine eigenthümliche Säure beschrieben, welche ich *Chrysamminsäure* nannte. In dem Folgenden werde ich einige Zersetzungsproducte dieser Säure abhandeln, zuvor aber einiger neuen Beobachtungen kurz erwähnen, die ich in Bezug auf diesen Gegenstand im Allgemeinen gemacht habe.

Ich habe gefunden, dafs das gelbe, bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Aloë erhaltene Pulver nicht aus drei Säuren besteht, wie ich früher glaubte, sondern nur aus zwei, nämlich aus Chrysamminsäure und Aloëtinsäure. Sie werden nach der früher beschriebenen Methode getrennt, nämlich durch Behandlung mit kohlensaurem Kali, da das Kalisalz der Aloëtinsäure leicht, das der Chrysamminsäure dagegen sehr schwer in Wasser löslich ist.

Die Anwendung von kaustischem Kali mufs man vermeiden, weil die Chrysamminsäure dadurch zersetzt wird, indem ein Körper von brauner Farbe entsteht, der wahrscheinlich mit der früher von mir *Aloëresinsäure* genannten Säure identisch ist. Letztere Säure ist demnach ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure und entsteht nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë.

Ich habe ferner gefunden, dafs die von mir *Chrysolepinsäure* genannte Säure in der That *Pikrinsäure* ist, aber verun-

---

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 1.

reinigt durch die anderen Säuren, namentlich durch Aloëresinsäure (im Falle kaustisches Kali angewandt wurde), wodurch die wahre Farbe und andere Eigenschaften verändert werden. Verdampft man die Flüssigkeit, aus der sich die Mischung von Chrysamminsäure und Aloëtinsäure abgesetzt hat, zur Entfernung der Salpetersäure und vermischt sie hierauf bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Kalkmilch, entfernt dann den oxalsauren Kalk durch Filtration, so erhält man auf Zusatz von Salpetersäure eine beträchtliche Menge von reiner Pikrinsäure. Die aus dieser Säure dargestellten Salze haben das Aussehen und die Eigenschaften der pikrinsauren.

Ich habe gefunden, dafs Aloëtinsäure durch Behandlung mit starker Salpetersäure vollständig in Chrysamminsäure übergeführt wird. Es entwickelt sich dabei salpetrige Säure, aber kein anderes Product wie Oxalsäure oder Pikrinsäure entsteht daneben. Chrysamminsäure kann dagegen, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit rauchender Salpetersäure behandelt werden.

Aloëtinsäure. — Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4540 Grm. Substanz 0,6785 Grm. Kohlensäure und 0,0710 Grm. Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung nach der qualitativen Methode ergab Kohlensäure und Stickstoff in dem Verhältnifs von 8,3 : 1.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200	41,32	40,75
4 „	Wasserstoff	50	1,71	1,73
2 „	Stickstoff	354	12,19	11,59
13 „	Sauerstoff	1300	44,78	45,93
		2904	100,00	100,00.

Die Aloëtinsäure verliert demnach beim Uebergang in Chrysamminsäure 1 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff, die durch Salpetersäure oxydirt werden :

$$C_{16}\ H_4\ N_2\ O_{13} - CH_2 = C_{15}\ H_2\ N_2\ O_{13}.$$

Wirkung des Ammoniaks auf Chrysamminsäure. — Beim Kochen von Chrysamminsäure mit wässerigem Ammoniak löst sich die Säure auf und es entsteht eine dunkel purpurne Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen krystallinische Nadeln absetzen, die im durchfallenden Licht eine röthlich braune Farbe, im reflectirten Licht aber den grünen metallischen Schein besitzen, der den Salzen der Chrysamminsäure eigenthümlich ist. Diese Substanz ist indessen nicht chrysamminsaures Ammoniak, denn beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird keine Chrysamminsäure abgeschieden. Es ist ein Amid, und ich werde es daher Chrysamminamid nennen. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,5840 Grm. Substanz gaben 0,8055 Grm. Kohlensäure und 0,1230 Grm. Wasser.

II. 0,4470 Grm. Substanz gaben 0,6210 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Kohlensäure und Stickstoff im Verhältnifs von 4,5 : 1.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung :

	berechnet *)		gefunden	
	$C_{28} H_{10} N_7 O_{21}$	$C_{30} H_{10} N_7 O_{23}$	I.	II.
Kohlenstoff	37,84	38,04	37,61	37,88
Wasserstoff	2,25	2,11	2,35	2,21
Stickstoff	22,07	20,95	19,72	19,87
Sauerstoff	37,84	38,90	40,32	40,04
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der Entstehung des Chrysamminamids treten daher aus 2 Atomen der Chrysamminsäure 3 At. Sauerstoff aus und werden durch eine gleiche Anzahl von Amidäquivalenten ersetzt.

---

*) Je nachdem man in der Chrysamminsäure 14 oder 15 Aeq. Kohlenstoff annimmt, lassen sich für diese Verbindungen 2 Formeln berechnen, welche beinahe gleich gut mit den Resultaten der Analyse übereinstimmen.

Setzt man zur heifsen wässerigen Lösung von Chrysammin-amid Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so krystallisiren beim Erkalten dunkle Nadeln heraus, die, nachdem sie abfiltrirt, gewaschen und getrocknet sind, eine dunkel olivengrüne Farbe besitzen. Diese Substanz ist eine wahre Säure, die ich *Amido-chrysamminsäure* nennen will.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,4683 Grm. Substanz gaben 0,6640 Grm. Kohlensäure und 0,0785 Grm. Wasser.

II. 0,4505 Grm. Substanz gaben 0,6405 Grm. Kohlensäure und 0,0780 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Kohlensäure und Stickstoff im Verhältnifs von 5 : 1.

Es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
	$C_{14}H_4N_3O_{11}$	$C_{15}H_4N_3O_{15}$		
Kohlenstoff	38,53	38,74	38,65	38,77
Wasserstoff	1,83	1,72	1,85	1,92
Stickstoff	19,27	18,27	18,24	18,29
Sauerstoff	40,37	41,27	41,26	41,02
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Barytsalz wurde durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Zufügen von Chlorbarium dargestellt, wobei man es als rothen krystallinischen Niederschlag erhält. Bei der Analyse gab es folgende Resultate :

0,2940 Grm. gaben 0,1125 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,11.

0,3880 Grm. gaben 0,3980 Grm. Kohlensäure und 0,0620 Grm. Wasser = 29,93 Grm. Kohlenstoff und 1,77 Grm. Wasserstoff.

Bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Chrysammin-amid tritt daher 1 At. Wasser ein und 1 At. Ammoniak aus, wobei 2 Aeq. Amidochrysamminsäure entstehen :

Man sieht, dafs Amidochrysamminsäure, Chrysamminsäure

ist, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist. In der That läfst sie sich leicht in Chrysamminsäure durch Kochen mit Salpetersäure verwandeln, indem unter Entwickelung rother Dämpfe ein gelbes Pulver entsteht, das Chrysamminsäure ist. Die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen salpetersaures Ammoniak. Dieselbe Umwandlung läfst sich mit concentrirter Schwefelsäure hervorrufen; verdünnte Säuren dagegen wirken durchaus nicht darauf ein. Amidochrysamminsäure verliert bei der Behandlung mit kaustischem Kali Ammoniak und wird wahrscheinlich gleichfalls in Chrysamminsäure verwandelt; da aber letztere Säure durch kaustische Alkalien zersetzt wird, so läfst sich unmöglich der Procefs gerade zur Zeit unterbrechen, in der die Amidochrysamminsäure in Chrysamminsäure umgewandelt ist.

Amidochrysamminsäure löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe auf und wird von starken Säuren theilweise wieder daraus gefällt, ohne dafs dabei die Purpurfarbe in gelb übergeht, wie diefs bei der Chrysamminsäure der Fall ist. Die Salze dieser Säure haben beinahe das nämliche Aussehen und dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden chrysamminsauren. Beim Erhitzen detoniren sie mit gleicher Heftigkeit. Sie lassen sich indessen leicht daran erkennen, dafs sie beim Behandeln mit kaustischem Kali einen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Amidochrysamminsaures Kali wird durch Behandlung der Säure mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali, Auswaschen des überschüssigen Alkalis mit kaltem Wasser und Krystallisation aus kochendem Wasser dargestellt. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die denselben metallisch grünen Schein besitzen wie chrysamminsaures Kali.

Die unlöslichen Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung dieses Salzes darstellen. Auch lassen sich dieselben aus Chrysamminamid, obgleich nicht ohne Zusatz von Ammoniak darstellen. Setzt man zu einer Lösung von Chrysamminamid in

Wasser Chlorbarium, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag und die Flüssigkeit behält ihre Purpurfarbe bei. Bei längerem Kochen scheidet sich allmälig ein dunkelrothes krystallinisches Pulver aus, das amidochrysamminsaurer Baryt ist. Doch dauert es sehr lange, bevor die Flüssigkeit die Purpurfarbe verliert und das Chrysamminamid vollständig zersetzt ist. Die Lösung hinterläfst beim Abdampfen Salmiak. Setzt man aber zu einer wässerigen Lösung von Chrysamminamid Chlorbarium und hierauf Ammoniak, so schlägt sich amidochrysamminsaurer Baryt augenblicklich nieder und die Lösung wird sogleich farblos. Diefs scheint mir zu beweisen, dafs Chrysamminamid wirklich eine Amidverbindung ist und nicht, wie man etwa annehmen könnte, die Ammoniakverbindung der Amidochrysamminsäure.

Man könnte fragen, woher es komme, dafs, obgleich bei der Zersetzung mit Chlorbarium nur 1 Aeq. Salmiak gebildet wird, doch 2 At. Amidochrysamminsäure entstehen, die sich mit 2 At. Baryt vereinigen, wonach ein Atom Salzsäure frei werden mufs.

Ich habe nun gefunden, dafs, obgleich ein Ueberschufs von Salzsäure amidochrysamminsauren Baryt leicht zersetzt, man doch beim längeren Kochen von Amidochrysamminsäure mit Chlorbarium amidochrysamminsauren Baryt erhält, ohne dafs eine Zersetzung in Ammoniak und Chrysamminsäure, wie man erwarten könnte, eintritt.

In der That zersetzt ein Ueberschufs von Salzsäure amidochrysamminsauren Baryt, während ein Ueberschufs von Amidochrysamminsäure Chlorbarium zersetzt. Hieraus ersieht man, wie die 2 Atome von Amidochrysamminsäure, die bei der Zersetzung von Chrysamminamid entstehen, 2 At. Barytsalz hervorbringen können. Der Zusatz von Ammoniak erleichtert die Zersetzung, indem die Verwandtschaft des Ammoniums zu dem Chlor des Chlorbariums die Verwandtschaft der Chrysamminsäure zu Baryt unterstützt. Ich habe mich vergewissert, dafs

der Chrysamminsäure gleichfalls die Eigenschaft zukommt, Chlorbarium zu zersetzen; kocht man sie längere Zeit mit einer Lösung von Chlorbarium, so bildet sich allmälig ein rothes Pulver, welches chrysamminsaurer Baryt ist.

Einwirkung von kaustischem Kali auf Chrysamminsäure. — Wenn man Chrysamminsäure mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali behandelt, so löst sie sich beim Erwärmen auf und bildet eine braune Lösung, welche beim Sieden dunkler wird, ohne indessen Ammoniak abzugeben, wenn nicht die Kalilauge sehr concentrirt wird. Die Lösung enthält keine Chrysamminsäure mehr, denn auf Zusatz von starken Säuren entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird. Dieser braune Niederschlag ist in säurehaltigem Wasser unlöslich, löst sich aber beim Filtriren, sobald die Säure ausgewaschen ist, in dem Waschwasser auf und färbt es braun. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Säuren oder selbst von Alkalisalzen wieder einen Niederschlag. Durch die Einwirkung des Alkalis verliert die Chrysamminsäure Kohlensäure, denn auf Zusatz von Säuren zu dem früher mittelst Baryt von Kohlensäure befreiten Alkali, entsteht nach der Behandlung mit Chrysamminsäure, eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure. Kocht man Chrysamminsäure mit Kalilauge und setzt dann Chlorbarium zu, so entsteht ein brauner Niederschlag, der nach dem Filtriren und Auswaschen mit wenig Schwefelsäure behandelt wurde. Die Flüssigkeit wurde braun, enthielt Baryt und liefs beim Abdampfen einen braunen Rückstand in feinen Blättchen, die bei der Analyse folgende Resultate gaben:

0,3515 Grm. Substanz gaben 0,1650 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4060 Grm. Substanz gaben 0,3815 Grm. Kohlensäure und 0,0670 Grm Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		berechnet		gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	900	28,47	28,03
4 „	Wasserstoff	50	1,58	1,82
2 „	Stickstoff	354	11,22	„
9 „	Sauerstoff	900	28,46	„
1 „	Baryt	956,8	30,27	30,80
		3160,8	100,00.	

Nimmt man an, dafs der Baryt in dieser Verbindung 1 At. Wasser ersetzt, so ist die Formel der organischen Substanz des Salzes C_{12} H_5 N_2 O_{10}, und sie mufs aus der Chrysamminsäure durch Verlust von 3 At. Kohlensäure und Aufnahme von 3 At. Wasser entstanden seyn :

$$C_{15}\ H_2\ N_2\ O_{12} - 3\ CO_2 + 3\ HO = C_{12}\ H_5\ N_2\ O_{10}.$$

Ich zweifle nicht, dafs diese Substanz dieselbe ist, welche ich früher Aloëresinsäure genannt habe. Man erhält dieselbe nicht, wenn man kohlensaures Kali statt kaustischem Kali zur Trennung der verschiedenen Säuren in dem ersten Product anwendet.

Wirkung desoxydirender Mittel auf Chrysamminsäure. — Bringt man Chrysamminsäure in eine siedende Lösung von Schwefelkalium, die einen Ueberschufs von kaustischem Kali enthält, so löst sie sich mit intensiv blauer Farbe auf, und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich eine Masse von krystallinischen Nadeln ab, die im durchfallenden Licht blau gefärbt sind, im reflectirten Licht aber einen metallisch rothen Schein, wie Kupfer besitzen. Nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen stellen sie eine indigblaue, fast schwarze, krystallinische Masse dar. Es ist diefs eine neue Substanz, welche ich *Hydrochrysammid* nennen werde. Zur Reinigung löst man sie in siedender Kalilauge auf und läfst sie krystallisiren. Sie besitzt dann folgende Eigenschaften. Obgleich in einer alkalischen Lösung gebildet, enthält sie doch kein Kali und ist vollkommen neutral. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich

ohne die geringste Detonation und hinterläfst, wenn sie rein ist, keine Asche In einer Proberöhre erhitzt, giebt sie violett gefärbte Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen der Röhre in Form blauer Krystalle absetzen, aber der gröfste Theil wird unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt und hinterläfst einen beträchtlichen kohligen Rückstand. Sie ist unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, dem sie eine schwachblaue Farbe mittheilt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken wieder gefällt. Durch kochende Salpetersäure wird sie zersetzt. Vertheilt man sie in Wasser und leitet einen Strom von Chlorgas durch, so wird sie allmälig zersetzt und aufgelöst. Sie löst sich in Kalilauge und kohlensauren Alkalien; die Lösung besitzt dieselbe Farbe wie die Indigschwefelsäure und ihre Verbindungen; von Säuren wird sie daraus wieder in blauen Flocken gefällt. Sie enthält keinen Schwefel; auch ist das Schwefelkalium nicht das einzige Mittel, sie zu erhalten; denn bringt man Chrysamminsäure in eine kochende Lösung von Zinnchlorür, so wird sie augenblicklich blau und nach Entfernung der überschüssigen Säure und der Zinnlösung und nach dem Auflösen des Rückstandes in siedender Kalilauge, krystallisirt beim Erkalten Hydrochrysammid heraus, läfst sich aber auf diese Art nur schwierig frei von Zinnoxyd erhalten.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4510 Grm. Substanz gaben 0,8360 Grm. Kohlensäure 0,1415 Grm. Wasser.

II. 0,4595 Grm. Substanz gaben 0,8510 Grm. Kohlensäure 0,1480 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnifs von 1 : 7,8.

Es ist hiernach die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
	$C_{14}H_4N_2O_6$	$C_{30}H_{13}N_4O_{11}$	I.	II.
Kohlenstoff	50,6	51,04	50,77	50,51
Wasserstoff	3,6	3,40	3,48	3,57
Stickstoff	„	16,06	15,36	15,28
Sauerstoff	„	29,50	30,39	30,64
		100,00	100,00	100,00.

Ein Aequivalent Chrysamminsäure bildet daher unter Abgabe von 6 Aeq. Sauerstoff und Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Hydrochrysammid. Das Atomgewicht konnte nicht bestimmt werden, da es keine bestimmten Verbindungen mit Basen bildet.

Bevor ich schliefse, will ich noch der sonderbaren Wirkung erwähnen, welche Salpetersäure auf Hydrochrysammid ausübt. Man könnte voraussetzen, da Hydrochrysammid aus Chrysamminsäure durch blofsen Verlust von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff entsteht, dafs letztere Säure durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, wieder daraus erhalten werden könne. Diefs ist aber nicht der Fall. Bei der Behandlung von Hydrochrysammid mit kochender Salpetersäure entwickelt sich viel salpetrige Säure und nach vollendeter Einwirkung bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit. Beim Verdampfen derselben zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bleibt ein brauner Syrup, worauf bei Zusatz von Wasser ein braunes Pulver ungelöst bleibt. Dieses Pulver ist sicher keine Chrysamminsäure, denn es löst sich leicht in kohlensaurem Kali mit brauner Farbe auf. Es gleicht mehr dem braunen Körper, der durch Einwirkung von Kalilauge auf Chrysamminsäure entsteht. Nachdem das braune Pulver abfiltrirt ist, giebt die Lösung beim Abdampfen eine reichliche Menge von Oxalsäure in Krystallen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit Kalilauge einen starken Geruch nach Ammoniak und auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol entsteht ein bedeuten-

der Niederschlag von Platinsalmiak. Aus einem Versuche, den ich angestellt habe, bin ich geneigt zu glauben, dafs das erzeugte Ammoniak nicht sämmtlichen Stickstoff des Hydrochrysammids enthält, aber die Thatsache, dafs Ammoniak entsteht und Alles scheint mir zu beweisen, dafs in dem Hydrochrysammid nicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Salpetersäure oder einer andern Oxydationsstufe enthalten seyn kann, denn es wäre unbegreiflich, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure aus einer solchen Verbindung Ammoniak entstehen sollte.

Ueber die Scheidung des Nickels und Kobalts;
von *Justus Liebig.*

Herr Professor H. Rose hat neuerdings eine Methode zur Scheidung des Nickels von Kobalt beschrieben, welche die seither angewendeten an Genauigkeit und namentlich an Leichtigkeit der Ausführung übertrifft; für manche Fälle dürfte ihr die folgende mit Nutzen an die Seite gestellt werden können.

Das zur quantitativen Scheidung bestimmte Gemenge der beiden Oxyde wird mit Blausäure und sodann mit Kali versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Reines, von cyansaurem Kali freies Cyankalium kann, wie sich von selbst versteht, zu demselben Zwecke angewendet werden. Die Auflösung ist rothgelb, sie wird zum Sieden erhitzt, um die freie Blausäure zu entfernen; hierbei geht unter Wasserstoffentwicklung die Kobaltcyanürverbindung in Kobaltideyankalium über, das Nickel ist in der Auflösung als Nickelcyankalium enthalten.

Wenn der warmen Auflösung jetzt aufgeschlämmtes reines Quecksilberoxyd zugesetzt wird, so wird alles Nickel theils als

Oxyd theils als Cyanür gefällt, das Quecksilber tritt an die Stelle des Nickels. War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit diesem Oxyd alkalisch.

Der entstehende Niederschlag ist anfänglich grünlich, beim Ueberschufs des Quecksilberoxyds nimmt er eine schmutzig gelbgrauliche Farbe an. Alles Nickel ist in diesem Niederschlag enthalten und aufserdem der Ueberschufs des zugesetzten Quecksilberoxyds. Nach dem Auswaschen und Glühen bleibt reines, von Kobalt völlig freies Nickeloxyd zurück.

Die mit Quecksilberoxyd behandelte Flüssigkeit enthält alles Kobalt als Kobaltidcyankalium; zur Bestimmung des Kobalts übersättigt man die Flüssigkeit mit Essigsäure und fällt sie mit einer Auflösung von Kupfervitriol. Diese Fällung mufs kochend geschehen und der Niederschlag in der Flüssigkeit eine Zeitlang im Sieden erhalten werden, weil er sonst kalihaltig und schleimig bleibt, was das Auswaschen erschwert.

Der Niederschlag ist Kobaltidcyankupfer, er enthält auf 3 Aeq. Kupfer 2 Aeq. Kobalt; bei der Behandlung desselben mit Kali erhält man Kupferoxyd, während Kobaltidcyankalium gelöst bleibt und es läfst sich aus der Menge des Kupferoxyds indirect die Menge des Kobalts bestimmen.

Will man das Kobalt direct bestimmen, so wird der Niederschlag geglüht und nach der Zerstörung des Cyans in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Durch die Auflösung leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff, entfernt damit das Kupfer und schlägt jetzt nach minutenlangem Sieden, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, das Kobalt durch kochende Kalilauge nieder. Der Niederschlag von Kobaltoxydul mufs zur Entfernung des Kalis anhaltend gewaschen werden. Nach dem Trocknen wird er geglüht und gewogen und aus einem Theil des geglühten Oxydes durch Re-

duction mit Wasserstoffgas das Kobalt bestimmt und auf die ganze Menge berechnet.

Alle diese Operationen lassen sich mit großer Leichtigkeit und ohne Verlust bewerkstelligen.

Es versteht sich von selbst, dafs die ganze Methode im hohen Grade vereinfacht wird, wenn man das Gewicht beider Oxyde oder der beiden durch Wasserstoffgas reducirten Metalle ermittelt hat und nur den Nickelgehalt desselben bestimmt. Die weitläuftigeren Operationen, welche zur quantitativen Bestimmung des Kobalts angestellt werden müssen, fallen alsdann hinweg.

Ein geschickter junger Chemiker, Hr. Lehmann und mein Assistent Hr. Guckelberger, haben nach diesem Verfahren die folgenden Bestimmungen ausgeführt, welche nichts zu wünschen übrig lassen.

Analyse des Nickelcyankaliums Formel nach Rammelsberg Cy Ni, Cy K + HO (Lehmann).

0,694 Grm. Salz verloren bei 100° 0,046 Grm. Wasser = 6,82 pC. Die berechnete Menge beträgt 6,94 pC.

I. 0,920 Grm. krystallisirtes Salz wurden mit Quecksilberoxyd gekocht und so lange von letzterem zugesetzt, bis der anfangs grüne Niederschlag gelblich geworden war; der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und geglüht, lieferte 0,268 Grm. Nickeloxyd.

II. 0,257 Grm. des getrockneten Salzes lieferten nach demselben Verfahren 0,0805 Grm. Nickeloxyd.

Das Salz enthält:

		gefunden	berechnet	
I.	krystallisirt	22,62	22,54	Nickel
II.	wasserfrei	24,65	24,49	»

Bestimmung des Kobalts im Kobaltidcyankalium.

2,535 Grm. Kobaltidcyankalium wurden mit einer Auflösung

von Kupfervitriol kochend gefällt, eine Zeitlang im Sieden erhalten, sodann abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernt. Aus der rückständigen Flüssigkeit wurde mit Kalilauge das Kobaltoxyd gefällt, nach dem Auswaschen getrocknet und geglüht. Man erhielt 0,6125 Grm. geglühtes Oxyd. Hiervon wurden 0,3685 Grm. in Wasserstoff reducirt und 0,2605 Grm. Kobalt erhalten. Es berechnen sich hieraus für 0,6125 Grm. 0,4329 Grm. Kobalt.

In einer zweiten Analyse erhielt Hr. Guckelberger von 3,368 Grm. Kobaltidcyankalium 0,840 Grm. Kobaltoxyd = 0,5728 Grm. Nickel.

Nach der ersten Analyse wurden erhalten von 100 Grm. Kobaltidcyankalium 17,07 Grm. Kobalt, die Rechnung giebt 17,9 Grm., nach der anderen Analyse 17,20 Grm.

Analyse einiger Gemenge von Kobalt- und Nickelverbindungen.

Aus einer Mischung von 0,824 Grm. Kobaltidcyankalium und 1,079 Grm. Nickelcyankalium, in welcher das erstere 0,147 Grm. Kobalt, das andere 0,265 Grm. Nickel entspricht, wurde durch Quecksilberoxyd 0,334 Grm. Nickeloxyd = 0,2628 Grm. Nickel und durch Fällung mit Kupfervitriol etc. 0,191 Grm. Kobaltoxyd = 0,144 Grm. Kobalt erhalten. Auf 100 Theile berechnet, wurde aus dem Gemenge erhalten :

	berechnet	gefunden
Kobalt	35,67	34,95
Nickel	64,33	63,78.

Eine zweite Mischung enthielt 1,030 Grm. Kobaltidcyankalium und 0,755 Grm Nickelcyankalium. Es wurde hieraus erhalten 0,1849 Grm. Nickel (die berechnete Quantität beträg 0,186 Grm.) und 0,178 Grm. Kobalt (berechnet 0,182 Grm) oder in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Kobalt	48,47	49,45
Nickel	50,24	50,55.

Diese beiden Analysen sind von Hrn. Lehmann.

Die indirecte Bestimmung des Kobalts aus der Menge des Kupfers in dem Kupferniederschlag scheint nicht minder genaue Resultate zu geben; Hr. Lehmann erhielt aus 1,040 Grm. des Kupferniederschlags, bei 100° getrocknet, 0,337 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,269 Grm. Kupfer, oder für 100 Theile:

	berechnet *)	gefunden
3 Aeq. Kupfer	25,51	25,87
2 „ Kobalt	15,80	16,02.

Wie man leicht bemerkt, ist die Differenz in der Kobaltbestimmung weit grofser als die der Nickelbestimmung, was zum Theil vielleicht daher rührt, dafs das Atomgewicht des Kobalts etwas niedriger ist, als man seither angenommen hat; ich habe Hrn. Guckelberger veranlafst, eine Reihe von Versuchen mit reinstem Kobalt anzustellen, welche diese Frage zur Entscheidung bringen dürften.

Ich glaube nicht, dafs irgend eine andere Methode die eben beschriebene an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung übertrifft.

Das mit Quecksilberoxyd gereinigte Kobaltidcyankalium ist, im kleinen krystallisirt, beinahe weifs, im grofsen schwach gelblich, lichter wie strohgelb. Das Kobaltidcyanammonium ist auch in grofsen Krystallen ganz farblos, in dem mit Quecksilberoxyd gefällten Nickeloxyd läfst sich selbst durchs Löthrohr keine Spur Kobalt nachweisen.

Wenn das Gemenge von Nickel- und Kobaltoxyd mit Blausäure und sodann mit Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt wird, so erhält man Kobaltidcyanammonium und Nickelcyanammonium. Versetzt man diese Auflösung mit Schwefelammonium und Schwefel, so entsteht eine dunkelschwarze

*) Nach der Formel Cy_6 Ko_2 Cu_3 + 7 aq. (Zwenger).

Flüssigkeit, die bei längerem Kochen vollkommen farblos und klar wird, während sich Schwefelnickel abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist nickelfrei, aber neben dem Kobaltidcyanammonium ist jetzt Schwefelcyanammonium darin enthalten. Auch diese Methode ist vielleicht für manche Fälle anwendbar, doch habe ich über ihre Sicherheit keine bestimmten Belege anzuführen.

Was die Reduction des Kobalts aus dem Oxyd durch Wasserstoff betrifft, so bemerke ich, dafs das Metall nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom nicht an die Luft gebracht werden kann, ohne sich pyrophorisch zu entzünden, eine Spur von Nickel raubt dem Kobalt diese Entzündlichkeit.

Notiz über die Platincyanverbindungen;
von *Bernard Quadrat.*

Im 2. Hefte des 63. Bandes dieser Annalen habe ich eine Reihe von Versuchen über Platincyanverbindungen veröffentlicht.

Meine Versuche zwangen mich zu der Ansicht, dafs es zwei Reihen von Cyanplatindoppelsalzen gebe, wovon die eine einfache dem Gmelin'schen Kalisalze correspondirend zusammengesetzt ist, die zweite komplicirtere auf je 5 Aequivalente des einfachen Salzes noch ein Aequivalent des Cyanmetalles enthalte.

So unwahrscheinlich diese zweite Reihe jedem Chemiker scheinen mufste und obwohl ich alle meine Versuche, im vollen Bewufstseyn keine Maafsregel der Genauigkeit verabsäumt zu haben, mehr in der Absicht anstellte, die Existenz dieser zweiten Reihe zu wiederlegen, so zwangen mich doch die bei mehreren Salzen auffallend übereinstimmenden Verhältnisse der Zusammensetzung auch die zweite complicirtere Reihe anzunehmen.

Ich habe neuerdings gefunden, dafs die, aus dem grünen Niederschlag, welcher durch die Gmelin'sche Kaliumverbindung mit Kupfervitriol erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schwefelhaltig ist und nach Sättigung mit einer Basis Eisenoxydsalz stark blutroth färbt. Die damit dargestellten Salze enthalten meistens eine Schwefelcyanverbindung.

Kocht man den grünen Kupferniederschlag mit gebrannter Bittererde, oder behandelt man denselben mit Barytwasser, so erhält man Platincyanmagnesium oder Platincyanbarium, welche genau der Kaliumverbindung proportional zusammengesetzt sind.

Nach dem Auskrystallisiren dieser Salze bleiben in der Mutterlauge Salze, deren Zusammensetzung von der der Kaliumverbindung abweicht; sie sind vollkommen farblos und in Alkohol weit löslicher. Mit der Untersuchung dieser Salze bin ich beschäftigt *).

Ich halte es für gewifs, dafs alle die aus dem Platinkupfercyanür (welches der Kaliumverbindung proportional ist) dargestellten Verbindungen der Kaliumverbindung ebenfalls proportional sind. Ich hoffe bald zeigen zu können, auf welche Art die Salze der Formel $Cy_6\ Pt_3\ M_6$ gebildet werden.

---

*) Dr. Baumert hat die nach der obigen Angabe dargestellten Salze auf meine Veranlassung einer Analyse unterworfen und folgende bestätigenden Resultate erhalten.

Das Platincyanmagnesiumsalz enthält bei 110° getrocknet noch 2 At. HO, es ist dann weifs, bei 200° getrocknet ist es wasserfrei und von gelber Farbe.

Die erhaltenen procentischen Resultate stimmen für das bei 200° getrocknete Salz mit der Formel : Pt Mg Cy_2.

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Pt	98,56	60,60	60,51	59,81
Mg	12,07	7,42	7,38	7,28
Cy_2	52,00	31,98	„	„
	162,63.			

J. L.



Ueber Methyl- und Aethyl-Unterschwefelsäure, erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Schwefelcyanverbindungen von Methyl und Aethyl etc.;

von Dr. *Sheridan Muspratt.*

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Mercaptan und Doppeltschwefeläthyl wurde von Löwig und Weidmann und von Kopp*) untersucht, und hierbei dieselbe Säure aus beiden Substanzen erhalten. Im ersten Falle trat 1 Aeq. Wasserstoff aus und 4 Aeq. Sauerstoff ein, während im letzteren Falle der Wasserstoff unverändert blieb und 4 Aeq. Sauerstoff aufgenommen wurden.

Mercaptan	$C_4\ H_6\ S_2$
Doppeltschwefeläthyl	$C_4\ H_5\ S_2$
Sulfäthylschwefelsäure	$C_4\ H_5\ S_2\ O_4$.

Diese Säure bildet mit allen Basen krystallisirbare Salze, wie sich aus den interessanten Mittheilungen oben erwähnter Chemiker ergiebt. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Schwefelcyanverbindungen von Aethyl und Methyl war bis jetzt unbekannt, und ich habe mich deſshalb auf Veranlassung des Herrn Professors von Liebig damit beschäftigt. Ich erhielt hierbei zwei Säuren, deren Bildung auf eine bemerkenswerthe Weise erfolgte. Sobald man eine neue Säure der Aethylreihe darstellt, läſst sich mit ziemlicher Gewiſsheit die Existenz einer correspondirenden Säure der Methylreihe annehmen, und obwohl letztere noch nicht so vollständig

---

*) Löwig's organische Chemie Bd. II. S. 427 und Poggend. Annal. Bd. XLVII. S. 153.

untersucht ist als erstere, so bin ich doch überzeugt, dafs alle den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Aethyls analoge Methylverbindungen und vice versa, in kurzer Zeit bekannt seyn werden und wenn diefs der Fall ist, so lassen sich bestimmtere Schlüsse in Hinsicht auf die Radikale der Basen und Salze ziehen, auf welche sich jetzt viele Theorien der Chemiker stützen.

Darstellung von Schwefelcyanäthyl. — Es ist sehr schwierig, diesen Körper in gröfserer Menge zu erhalten. Die beste Methode ist folgende: man destillirt in einer Retorte gleiche Raumtheile der gesättigten Lösungen von schwefelweinsaurem Kalk und Schwefelcyankalium, welche zusammen indessen nur den 10. oder 12. Theil der Retorte einnehmen dürfen, so dafs trotz des zeitweise eintretenden lebhaften Aufschäumens nichts in die Vorlage übersteigt. Die hierbei eintretende Zersetzung läfst sich durch folgende Formeln darstellen:

$$\underbrace{C_4\,H_5\,O,\,SO_3 + Ca\,O,\,SO_3}_{\text{Schwefelweinsaurer Kalk.}} + \underbrace{C_2\,N\,S_2\,K}_{\text{Schwefelcyankalium.}} \text{ geben}$$

$$\underbrace{C_6\,H_5\,S_2\,N}_{\text{Schwefelcyanäthyl.}} + KO,\,SO_3 + Ca\,O,\,SO_3.$$

Das Schwefelcyanäthyl wurde von Cahours*) genauer untersucht; es ist eine schwere Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. Dieser Chemiker giebt an, dafs es sich in ziemlich concentrirter Salpetersäure in der Wärme löse und beim Abkühlen sich wieder vollständig ausscheide.

Ich kann nicht begreifen, auf welche Weise ein so sorgfältiger Chemiker, wie Hr. Cahours, einen solchen Irrthum begangen haben kann. Einigermaafsen concentrirte Salpetersäure zersetzt Schwefelcyanäthyl oder Methyl mit grofser Schnelligkeit und liefert hierbei die im Folgenden beschriebenen Säuren.

---

*) Diese Annal. Bd. LXI. S. 99.

Darstellung der Aethylunterschwefelsäure. — Etwa $1\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelcyanäthyl und die gleiche Menge ziemlich concentrirter Salpetersäure wurden in einer, mit einem Liebig'schen Kühlapparat versehenen Retorte zusammengebracht und einer gelinden Wärme ausgesetzt.

Die Einwirkung ist anfangs sehr heftig; salpetrige Säure, Stickoxyd und Kohlensäure entweichen; zugleich bildet sich Schwefelsäure, deren Menge von der Concentration der angewandten Salpetersäure abhängt. Nimmt man ziemlich verdünnte Salpetersäure und destillirt sehr langsam, so lassen sich in der Flüssigkeit nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Das Destillat wurde mehrmals in die Retorte zurückgegossen, so dafs kein Oel der Zersetzung entgehen konnte. Der Rückstand in der Retorte wurde nach 4—5maliger Destillation in eine Porzellanschale gebracht und im Wasserbade abgedampft, bis alle Salpetersäure entwichen war. Eine Flüssigkeit von der Dichte des Vitriolöls blieb zurück, die einen widrigen lauchartigen Geruch besafs. Sie wurde mit Wasser verdünnt, das sich leicht damit mischte, hierauf mit kohlensaurem Baryt gesättigt und von dem Ueberschufs des kohlensauren Baryts und etwaigem schwefelsaurem Baryt durch Filtration getrennt. Beim langsamen Abdampfen lieferte das Filtrat grofse Krystalle von äthylunterschwefelsaurem Baryt. Sie wurden in Wasser gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol, worin sie unlöslich sind, gefällt und endlich nochmals umkrystallisirt. Die Säure läfst sich aus diesem Barytsalz vollkommen rein gewinnen, wenn man es in Wasser löst, den Baryt durch einen Ueberschufs von Schwefelsäure fällt, das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt und nach abermaliger Filtration das gelöste Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn man hierauf das Schwefelblei abfiltrirt, und das Filtrat im Wasserbade abdampft, so bleibt die Säure im reinen Zusande zurück.

Eigenschaften der Säure. Nach dem Schmelzen mit Kali-

hydrat giebt sie auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure reichliche Mengen von schwefliger Säure. Sie erträgt eine hohe Temperatur, bevor sie eine Zersetzung erleidet, bei der zuerst Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, während gegen Ende schwefelige Säure auftritt. Sie besitzt einen sehr unangenehmen und sauren Geschmack und die sämmtlich löslichen Salze zeigen ihn ebenfalls. Die Säure mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs.

Aethylunterschwefelsaurer Baryt. Dieses Salz ist so leicht löslich, dafs es nur aus concentrirten Lösungen beim langsamen Verdampfen in schönen rhombischen Prismen erhalten werden kann. Es löst sich auch leicht in Weingeist und in Aether, ist aber unlöslich in absolutem Alkohol, der es aus der concentrirten wässerigen Lösung in prächtig seideglänzenden Nadeln niederschlägt. Bei 100° C. verliert es vollkommen das Krystallwasser. Die getrockneten Krystalle gaben, mit Kalium geschmolzen, nicht den geringsten Stickstoffgehalt zu erkennen. Die Abwesenheit dieses Elements ist sehr auffallend in Betracht der Anwendung von Schwefelcyanäthyl. Der Stickstoffgehalt konnte nicht in Form einer Ammoniakverbindung ausgetreten seyn, da sich keins nachweisen liefs, sonder nur als Stickoxyd und salpetrige Säure.

Ich glaube nicht, dafs wir ein ähnliches Beispiel einer Zersetzung besitzen, in der durch Einwirkung eines stickstoffhaltigen Körpers auf einen andern ebenfalls stickstoffhaltigen eine stickstofffreie Säure entsteht.

Bei der Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Krystalle mit chromsaurem Bleioxyd gaben:

I. 0,4140 Grm. Substanz 0,2090 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

II. 0,4763 Grm. Substanz 0,2300 Grm Kohlensäure und 0,1310 Grm. Wasser.

Ferner gaben:

I. 0,2560 Grm. Substanz 0,1665 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1093 Grm. Baryt und

0,4190 Grm. Substanz nach dem Verbrennen mit Kali und Salpeter 0,5495 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0753 Grm. Schwefel.

II. 0,4160 Grm. Substanz 0,2750 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1800 Grm. Baryt und

0,2340 Grm. Substanz 0,3000 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0411 Grm. Schwefel.

Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		Mittel
	I.	II.	I.	II.	
4 Aeq. Kohlenstoff	300,0	13,52	13,76	13,16	13,46
5 „ Wasserstoff	62,5	2,81	3,21	3,05	3,13
2 „ Schwefel	402,3	18,01	17,99	17,56	17,77
5 „ Sauerstoff	500,0	22,54	22,35	22,97	22,66
1 „ Baryt	956,9	43,13	42,69	43,26	42,98
	2221,7	100,00	100,00	100,00	100,00

Die aus diesen Resultaten sich ergebende Formel :

$$C_4\ H_5\ S_2\ O_5 + BaO$$

läfst sich auch schreiben : $Ae, S_2\ O_5 + BaO$.

Die Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Salpetersäure mufs daher nach folgender Gleichung erfolgen :

$$\underbrace{C_6\ H_5\ S_2\ N}_{\text{Schwefelcyanäthyl}} + 5\ NO_5 = C_4\ H_5\ S_2\ O_5 + 4\ NO_2 + 2\ NO_4 + 2\ CO_2.$$

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehalts in dem über Schwefelsäure getrockneten Salz verloren 0,7270 Grm. Substanz bei dem Trocknen bei 100° C. 0,0365 Grm. Wasser oder 5,02 pC., entsprechend der Formel : $C_4\ H_5\ S_2\ O_5$, BaO + aq., die 4,84 pC. Wasser verlangt.

Erhitzt man das Barytsalz in einer Proberöhre, so entwickeln sich bei hoher Temperatur weifse Dämpfe von ersticken-

dem Geruch und der schwarze Rückstand verhält sich längere Zeit wie ein Pyrophor.

Aethylunterschwefelsaures Bleioxyd. — Dieses Salz krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung in schönen farblosen Tafeln, die in Wasser und in Alkohol äufserst leicht löslich sind. Erhitzt man sie in einer Röhre, so blähen sie sich auf, schwärzen sich und der Rückstand enthält schwefelsaures Bleioxyd.

0,6110 Grm. verloren bei 100° C. 0,0250 Grm. Wasser.

		Theorie	Versuch
1 Aeq. äthylunterschwefelsaures Bleioxyd	2659,3	95,98	„
1 „ Wasser	112,5	4,02	4,09
	2771,8	100,00.	

0,2790 Grm. trocknen Salzes gaben 0,2000 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

		Theorie	Versuch
1 Aeq. Aethylunterschwefelsäure	1264,8	47,41	„
1 „ Bleioxyd	1394,5	52,59	52,76
	2659,3	100,00.	

Hiernach ist die Formel des bei 100° getrockneten Salzes :

$$C_4\ H_5\ S_2\ O_5,\ Pb\ O.$$

Aethylunterschwefelsaures Kupferoxyd. — Dieses Salz ist so leicht in Wasser und Weingeist löslich, dafs es nur sehr schwierig in vollkommenen Krystallen erhalten werden kann. Beim Erhitzen in einer Röhre blähen sie sich auf und entwickeln, sobald sie schwarz werden, Dämpfe von höchst unangenehmem Geruch.

Das einige Tage lang über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,2020 Grm. Substanz 0,0970 Grm. Kohlensäure und 0,0880 Grm. Wasser.

0,6170 Grm. Substanz gaben 0,1338 Grm. Kupferoxyd, wonach seine Zusammensetzung :

			Theorie	Versuch
4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0	12,90	13,09
10 „	Wasserstoff	125,0	5,48	4,84
2 „	Schwefel	402,3	17,20	„
10 „	Sauerstoff	1000,0	42,92	„
1 „	Kupferoxyd	495,7	21,50	21,68
		2323,0	100,00.	

Die Formel desselben ist hiernach :

$$C_4\ H_5\ S_2\ O_5,\ Cu\ O + 5\ aq.$$

Ich hielt es für interessant genug, zu versuchen, ob durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf Schwefelcyanäthyl sich auch die im Vorhergehenden beschriebene Säure darstellen lasse. Bringt man zu einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure allmählig Schwefelcyanäthyl, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt, die sich zuweilen in der Art steigert, dafs die flüchtigen Producte sich entzünden. Sobald das Oel verschwunden war, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft und so alle Salzsäure entfernt. Der Rückstand wurde hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, worin chlorsaures Kali und schwefelsaures Kali sich nicht lösen, und das Filtrat im Wasserbade abgedampft. Die hierbei rückbleibende ölartige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Ganze filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Vermischen mit absolutem Alkohol schöne, seidenglänzende Krystalle. Ich hatte davon nur genug zu einer Barytbestimmung.

0,1060 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0685 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 42,45 pC. Baryt.

Die Formel $C_4\ H_5\ S_2\ O_5 + BaO$ verlangt 43,13 pC. Baryt. Ich zweifle daher nicht, dafs die hierbei erhaltene Säure dieselbe ist, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanäthyl entsteht. Die Zersetzung läfst sich auf folgende Art darstellen :

$$C_6 H_5 S_2 N + 2 KO, Cl O_5 + H Cl = C_4 H_5 S_2 O_5 + 2 CO_2 + NO_2 + Cl + HO.$$

Schwefelcyanäthyl wird durch Chlorgas nicht schnell zersetzt. Leitet man durch dasselbe längere Zeit einen Strom von Chlorgas, so entsteht eine reichliche Menge von Chlorcyan, worauf ein schweres gelbes Oel folgt, das sich in Wasser löst; die dabei stattfindende Reaction habe ich nicht weiter untersucht. Eine kalte alkoholische Kalilösung zersetzt Schwefelcyanäthyl, wenn man sie mehrere Tage in Berührung läfst. Die Flüssigkeit wird blutroth, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, zeigt aber nicht die Gegenwart von Ammoniak.

Die Resultate obiger Zersetzungen werden in einer Abhandlung über die Einwirkung von Chlor, Brom, Kali etc auf die Aethyl- und Methylverbindungen mitgetheilt werden.

Ich habe ferner die Säure Löwig's und Weidmann's aus dem Doppeltschwefeläthyl dargestellt und bei der Verbrennung des bei 100° C. getrockneten Kupfersalzes folgende Resultate erhalten:

0,3765 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2000 Grm. Kohlensäure und 0,1730 Grm. Wasser.

In Procenten berechnet:

		berechnet		gefunden	
				Löwig u. Weidmann	Muspratt
4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0	14,20	14,78	14,48
9 „	Wasserstoff	112,5	5,33	5,65	5,10
8 „	Sauerstoff	800,0	37,84	36,47	„
2 „	Schwefel	402,3	18,93	19,82	„
1 „	Kupferoxyd	495,7	23,60	23,28	„
		2110,5	100,00	100,00.	

Formel: $C_4 H_5 S_2 O_4, Cu O + 4 aq.$

Man kennt demnach nun zwei Säuren der Aethylreihe mehr, von denen die eine aus dem Doppeltschwefeläthyl, die andere aus dem Schwefelcyanäthyl mittelst Salpetersäure dargestellt

wird. Ist es aber nicht wahrscheinlich, dafs sich diese Reihe noch weiter ausdehnen und alle der Reihe der Schwefelsäuren correspondirenden Glieder enthalten wird, indem man Salpetersäure auf die höheren Schwefelungsstufen des Aethyls einwirken läfst? In den folgenden Formeln habe ich die bekannten Aethyl- und Schwefelverbindungen nebst den noch zu findenden für beide Reihen zusammengestellt:

Aethylschwefelsäure	$C_4 H_5, SO_3$	Schwefelsäure	SO_3
Aethylunterschweflige S.	$C_4 H_5, S_2 O_2$	Unterschweflige S.	$S_2 O_2$
Aethyldithionsäure	$C_4 H_5, S_2 O_4$	Dithionsäure	$S_2 O_4$?
Aethylunterschwefelsäure	$C_4 H_5, S_2 O_5$	Unterschwefelsäure	$S_2 O_5$
Aethyltrithionsäure	$C_4 H_5, S_3 O_5$?	Trithionsäure	$S_3 O_5$
Aethyltetrathionsäure	$C_4 H_5, S_4 O_5$?	Tetrathionsäure	$S_4 O_5$
Aethylpentathionsäure	$C_4 H_5, S_5 O_5$?	Pentathionsäure	$S_5 O_5$

Darstellung von Schwefelcyanmethyl. — Diese Verbindung wurde auf eine der Aethylverbindung analoge Weise dargestellt. Ich destillirte gleiche Raumtheile der gesättigten Lösungen von methylschwefelsaurem Kalk und von Schwefelcyankalium und wandte gleichfalls die früher beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln an. Schwefelcyanmethyl ist eine schwere, ölartige Flüssigkeit von widrigem lauchartigem Geruch. Von starker Salpetersäure wird sie leicht zersetzt und liefert dabei eine der Aethylunterschwefelsäure analoge Verbindung. Dieselbe ist ohne Geruch und verträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung.

Methylunterschwefelsaurer Baryt *). — Zur Darstellung dieses Salzes wandte ich die bei der Aethylverbindung beschriebene Verfahrungsweise an. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Weingeist gefällt.

*) Es ist bekannt, dafs Kolbe dieselbe Säure aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure ($C_2 Cl_3 S_2 O_5$, HO) darstellte, indem er sie in Berührung mit Zink der Einwirkung des elektrischen Stroms aussetzte. (Diese Annalen Bd. LIV. S. 174.)

0,3640 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,0965 Grm. Kohlensäure und 0,0500 Grm. Wasser.

0,3585 Grm. Substanz gaben 0,5200 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,071 Grm. Schwefel.

0,2430 Grm. Substanz gaben 0,1730 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1136 Grm. Baryt.

In 100 Theilen :

			berechnet		gefunden
2	Aeq.	Kohlenstoff	150,0	7,34	7,23
3	»	Wasserstoff	37,5	1,24	1,58
2	»	Schwefel	402,3	19,56	19,80
5	»	Sauerstoff	500,0	25,04	24,65
1	»	Baryt	956,9	46,82	46,74
			2046,2	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen daher vollkommen mit der Formel :

$$C_2\ H_3\ S_2\ O_5 + BaO.$$

überein. Die Säure ist der Aethylunterschwefelsäure analog; beide lassen sich auf folgende Weise darstellen :

$$Ae\ S_2\ O_5 + aq.$$
$$Me\ S_2\ O_5 + aq.$$

Beim Erhitzen in einer Proberöhre verhält sich dieses Barytsalz wie die analoge Aethylverbindung; zuerst tritt Wasser auf und hierauf schwefelhaltige Substanzen.

0,5225 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 100° C. 0,0278 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	Methylunterschwefelsaurer Baryt	2046,7	94,78	»
1	»	Wasser	112,5	5,22	5,25
			2159,2	100,00.	

Formel : $C_2\ H_3\ S_2\ O_5$, BaO + aq.

Methylunterschwefelsaures Bleioxyd. — Dieses Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen rhombischen Prismen. Beim Erhitzen verliert es unter Aufblähen Wasser.

0,5745 Grm. der Krystalle verloren bei 100° 0,0245 Grm. Wasser.

0,1725 Grm. der Krystalle gaben 0,1250 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,0921 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Methylunterschwefelsäure	1089,8	41,84	"
1 "	Bleioxyd	1394,5	53,84	53,39
1 "	Wasser	112,5	4,32	4,27
		2596,8	100,00.	

Hiernach ist die Formel : $C_2 H_8 S_2 O_5$, PbO + aq.

Methylunterschwefelsaures Kupferoxyd. — Ich erhielt dieses Salz in schönen Krystallen beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung. Es ist äufserst leicht löslich.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

0,2514 Grm. Substanz 0,0640 Grm. Kohlensäure und 0,1130 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Kohlenstoff	150,0	6,98	6,94
8 "	Wasserstoff	100,0	4,65	4,99
2 "	Schwefel	402,3	18,60	"
10 "	Sauerstoff	1000,0	46,42	"
1 "	Kupferoxyd	495,7	23,25	"
		2148,0	100,00.	

Die Formel dieses Salzes ist demnach :

$$C_2 H_8 S_2 O_5, Cu O + 5 aq.$$

Ich wollte diese Untersuchung nicht schliefsen, ohne zuvor die Säure aus Doppeltschwefelmethyl dargestellt und ihre Zusammensetzung gefunden zu haben. Cahours giebt in der früher erwähnten Abhandlung an, dafs ziemlich concentrirte

Salpetersäure heftig auf Doppeltschwefelmethyl einwirke und dafs hierbei Schwefelsäure und eine eigenthümliche Säure entstehe, welche mit Kali ein Salz in asbestförmigen Nadeln und mit Baryt ein in farblosen, stark glänzenden Tafeln krystallisirendes Salz liefere. Cahours hat keine dieser Verbindungen analysirt. Ich habe diese Säure nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode dargestellt.

Beim Abdampfen der noch Salpetersäure haltenden Lösung auf dem Wasserbade bemerkte ich, dafs die entweichenden Dämpfe einen erstickenden und thränenerregenden Geruch im höchsten Grade besafsen. Dieser Geruch ist ähnlich dem von Meerrettig, aber weit unangenehmer und angreifender.

Sulfmethylschwefelsaures Bleioxyd. — Dieses Salz krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen entweichen wässerige Dämpfe von durchdringendem Geruch.

0,6960 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,1498 Grm. Kohlensäure und 0,1265 Grm. Wasser.

0,4040 Grm. Salz gaben 0,2980 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,2195 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Kohlenstoff	150,0	6,01	5,87
4 „	Wasserstoff	50,0	2,00	2,01
2 „	Schwefel	402,3	16,11	„
5 „	Sauerstoff	500,0	20,03	„
1 „	Blieoxyd	1394,5	55,85	54,33
		2495,8.		

Es läfst sich hieraus die Formel ableiten:

$$C_2\ H_4\ S_2\ O_4,\ Pb\ O + aq.$$

nach welcher diese Säure analog der von Löwig und Weidmann aus Doppeltschwefeläthyl dargestellten Säure zusammengesetzt wäre.

Die Formeln dieser beiden Säuren sind hiernach :

$$C_4\ H_5\ S_2\ O_4 + aq.$$
$$C_2\ H_3\ S_2\ O_4 + aq.$$

Mit den Verbindungen dieser Säure werde ich mich noch weiter beschäftigen.

Zum Schlusse will ich noch die Formeln der Salze dieser 4 Säuren in der Art unter einander stellen, dafs die analogen Verbindungen übersichtlich erscheinen :

Aethylsalze.

Sulfäthylschwefelsaurer	Baryt	$C_4\ H_5\ S_2\ O_4$, BaO, aq.
»	Bleioxyd	$C_4\ H_5\ S_2\ O_4$, PbO, aq.
»	Kupferoxyd	$C_4\ H_5\ S_2\ O_4$, CuO, 4 aq.
Methylunterschwefelsaurer	Baryt	$C_4\ H_5\ S_2\ O_5$, BaO, aq.
»	Bleioxyd	$C_4\ H_5\ S_2\ O_5$, PbO, aq.
»	Kupferoxyd	$C_4\ H_5\ S_2\ O_5$, CuO, 5 aq.

Methylsalze.

Sulfmethylschwefelsaurer	Baryt	$C_2\ H_3\ S_2\ O_4$, BaO, aq.
»	Bleioxyd	$C_2\ H_3\ S_2\ O_4$, PbO, aq.
»	Kupferoxyd	$C_2\ H_3\ S_2\ O_4$, PbO, 4 aq.
Aethylunterschwefelsaurer	Baryt	$C_2\ H_3\ S_2\ O_5$, BaO, aq.
»	Bleioxyd	$C_2\ H_3\ S_2\ O_5$, PbO, aq.
»	Kupferoxyd	$C_2\ H_3\ S_2\ O_5$, CuO, 5 aq.

Ueber Liebig s neue Reaction auf Blausäure*);
von *A. Taylor.*

In einer kürzlich erschienenen Notiz**) hat Prof. Liebig ein neues Verfahren zur Entdeckung von Blausäure angegeben.

*) Diese Annalen Bd. LXI. S. 126.

**) Mittheilung aus London Medical Gazette Vol. XXXIX. p. 765.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden mit einer Blausäure angestellt, die 1,44 pC. wasserfreie Blausäure enthielt. Zwei Tropfen derselben (= 0,028 Grm. oder $^1/_{36}$ Grm. wasserfreie Säure) wurden auf einem Uhrglas mit einem Tropfen von gewöhnlichem Schwefelammonium erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hatte, wurde ein Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt, worauf unmittelbar eine blutrothe Färbung entstand. Die Farbe wurde auf Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Sublimatlösung vollständig zerstört.

Die zu diesen Versuchen verwandte Blausäure wurde nun mit vielem Wasser gemischt. Zwei Tropfen davon wurden mit 220 Gran destillirten Wassers vermengt, so dafs jeder Gran der Mischung $^1/_{7880}$ Gran wasserfreie Blausäure enthielt. Zur Vergleichung der neuen Probe mit den alten wurden 10 Tropfen der verdünnten Säure nach der gewöhnlichen Methode geprüft. Die Flüssigkeit wurde gelb gefärbt, aber selbst nach mehreren Stunden zeigte sich kein sichtbarer Absatz von Berlinerblau. Diese Methode gestattet daher nicht $^1/_{788}$ Gran wasserfreie Blausäure zu entdecken. Es waren 1 $^1/_2$ Drachmen dieser verdünnten Blausäure erforderlich, um nach 20 Minuten einen bemerkbaren Niederschlag von grünlicher Farbe zu erhalten. Zehn Tropfen der Säure wurden ferner mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch nur ein schwaches Opalisiren ohne Bildung eines Absatzes in der Flüssigkeit entstand. Diese Probe wurde erst bei Anwendung einer Drachme der verdünnten Flüssigkeit deutlich, obgleich selbst hierbei kein Niederschlag entstand.

Zwei Tropfen der Säure wurden nun nach Liebig's Methode geprüft; auf Zusatz von Eisenchlorid entstand eine rothe Färbung, so dafs $^1/_{3940}$ Grm. wasserfreie Blausäure deutlich damit zu entdecken sind.

Bei gerichtlich-medicinischen Fällen läfst sich dagegen diese Probe nicht anwenden, da das Gift in der Regel mit Blut, Nahrungsmitteln etc. vermengt ist, so dafs es nöthig wäre, die zu

prüfenden Substanzen einer Destillation zu unterwerfen. Es ist aber in diesem Falle nöthig, die Blausäure *vor der Destillation* nachzuweisen, oder dieselbe im Destillate quantitativ zu bestimmen. Im Falle ferner der Mageninhalt schon zersetzt ist und Schwefelammonium enthält, so würden beide aufeinander wirken und eine nicht flüchtige Schwefelcyanverbindung bilden.

Ich habe in einer früheren Abhandlung *) eine Methode angegeben, Blausäure ohne Destillation zu entdecken, welche auf der Wirkung des Dampfes derselben auf salpetersaures Silberoxyd beruht. Diese Methode ist sehr empfindlich, nur wird bei faulenden Materien die Silberlösung leicht durch Schwefelwasserstoff gefärbt und die Reaction der Blausäure ist nicht mehr klar und gewifs. Ich habe defshalb Liebig's Methode auf ähnliche Art umgeändert.

Man bringt die verdünnte Blausäure in ein Uhrglas und kehrt ein anderes Uhrglas darüber um, das einen Tropfen von Schwefelammonium enthält. Nach Verlauf von ½ bis 10 Minuten, je nach der Menge der vorhandenen Blausäure, erwärmt man das obere Uhrglas gelinde, bis der Tropfen Schwefelammonium trocken ist. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu dem trocknen Rückstand erscheint augenblicklich die blutrothe Färbung.

Bei dieser Art der Reaction bedarf man keiner Erwärmung der auf Blausäure zu prüfenden Substanz, wenn dieselbe nicht ausnehmend verdünnt ist. In diesem Falle aber genügt die Wärme der Hand, um die Bildung des Dampfes zu beschleunigen.

Ich habe mich ferner durch verschiedene Versuche mit verdünnter Blausäure, Kirschlorbeerwasser, Bittermandelwasser, in Zersetzung übergegangener Blausäure etc. überzeugt, dafs die Reaction auf Eisenchlorid noch lange eintritt, wenn auch das salpetersaure Silberoxyd nicht mehr getrübt wird.

Der schon drei Wochen alte, in Fäulnifs übergegangene

*) London medical Gazette Vol. XXXVI. p. 328.

Mageninhalt wurde auf 4 Drachmen mit einem Tropfen Blausäure (1/17 Gran wasserfreier) versetzt und obgleich salpetersaures Silberoxyd durch das Schwefelwasserstoffgas sogleich geschwärzt wurde, so zeigte doch das darübergestellte Uhrglas mit Schwefelammonium nach wenigen Minuten die Reaction mit Eisenchlorid.

Man wird hieraus entnehmen, dafs diese Methode, empfindlicher, allgemeiner anwendbarer und weniger trügerisch ist, als jede andere bis jetzt zur Entdeckung der Blausäure vorgeschlagene.

Analyse des Album graecum;

von *Hermann Vohl.*

Die zur Analyse verwandte Substanz war frisch gesammelt und bei 100° C. getrocknet.

100 Thle. der getrockneten Substanz wurden mit siedendem Wasser behandelt und gaben an dasselbe 4,8633 Thle. eines braunen, nicht unangenehm riechenden extractähnlichen Körpers ab, dessen Lösung mit Jodtinctur versetzt, sich rothblau färbte, von dem in demselben enthaltenen Stärkmehl; auch waren diese gefärbten Stärkmehlkügelchen deutlich unter dem Mikroscop zu erkennen.

Zur Bestimmung der anorganischen Bestandtheile des im Wasser löslichen Theils wurden 100 Grm. dieser bei 100° C. getrockneten Substanz verbrannt; dieselben hinterliefsen 2,163 pC. einer zusammengesinterten, stark alkalisch reagirenden Asche, welche mit Säure zusammengebracht, Kohlensäure entwickelte.

100 Thle. dieser Asche wurden mit siedendem Wasser übergossen und filtrirt. Es blieb Kohle zurück, die 1,540 pC. betrug.

Die stark alkalische Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es entstand ein starker Niederschlag von Chlorsilber, der getrocknet 140,896 Thle. betrug, was 34,826 pC. Chlor entspricht.

Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, von dem Niederschlage abfiltrirt und zum Trocknen abgedampft.

Durch diese Operation wurde die Summe aller Alkalien als Chlormetalle neutral erhalten und nachdem in diesen das Chlor durch Silber bestimmt war, aus der Differenz der beiden Chlorbestimmungen die kohlensauren Alkalien berechnet.

Das Kali wurde aus der von dem Chlorsilber getrennten Flüssigkeit mittelst Platinchlorid bestimmt und das Natron aus dem Verluste berechnet. Die Kohlensäure wurde mit dem Apparat von Fresenius und Will bestimmt.

Um jedoch das Entweichen von Salzsäure zu verhüten, wurde die Substanz vorher mit einer hinreichenden Portion schwefelsaurem Silberoxyd versetzt. (Quecksilberoxyd leistet dieselben Dienste.) Zur Bestimmung der Kieselerde und der Phosphorsäure wurde eine Portion der Asche in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft und die Kieselerde nun durch Filtration von der wässerigen Lösung getrennt.

Die Phosphorsäure wurde in der Flüssigkeit als phosphorsaures Magnesiaammoniak bestimmt.

Eisen konnte wegen der zu kleinen Menge nicht quantitativ bestimmt werden.

Nach dieser Analyse enthielt die Asche des in Wasser löslichen Theils:

Natron	30,477
Kali	20,981
Chlor	34,826
Kohlensäure	8,356
Phosphorsäure	2,429
Kieselsäure	1,381
Unverbrannte Kohle und Eisen	1,540
	99,990
Verlust	00,010
	100,000.

Der in Wasser unlösliche Theil der Faeces wurde zur Entfernung der organischen Bestandtheile geglüht und hinterliefs von 100 Thln. Substanz 90,126 Thle. Asche.

Zur Analyse wurden 100 Thle. der Asche in Salzsäure gelöst und mit Aetzammoniak versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen; er bestand aus

Kalk	41,875
Phosphor	40,788

Diefs entspricht der Formel $8\ CaO.\ 3\ PO_5$.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Kalk, Magnesia und die Alkalien (Kali und Natron). Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia, nachdem der Kalk gefällt worden, mit phosphorsaurem Natron gefällt: aus der zuletzt erhaltenen Lösung nach dem Abdampfen und Glühen das Kali durch Platinchlorid bestimmt, wo sich alsdann das Natron aus dem Verlust ergab. Die Kohlensaure wurde im Will'schen Apparat bestimmt.

Nach dieser Analyse enthielt die Asche der in Wasser unlöslichen Bestandtheile in 100 Theilen:

Kalk	50,207
Magnesia	1,020
Phosphorsäure	40,188
Kali	0,327
Natron	0,474
Kohlensäure	7,784
	100,000.

Nach diesen beiden Analysen bestehen demnach 100 Thle. bei 100° C. getrocknetes Album graecum aus:

Kalk	43,049
Magnesia	0,087
Kali	0,302
Natron	0,438
Kieselerde	0,001
Phosphorsäure	34,461
Kohlensäure	7,464
Chlor	0,037
Eisen und Verlust	0,008
Organische Bestandtheile	14,152
	100,000.

Ausgegeben den 22. Januar 1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium;

von *E. Frankland* und *H. Kolbe.*

In seiner Untersuchung über die Isolirung des Kakodyls *) hebt Bunsen zwei wichtige Momente hervor, welche bei der Abscheidung der organischen Radicale aus ihren liquiden Verbindungen durch Metalle überhaupt wesentlich in Betracht kommen. Die Reduction mufs bei einer niederen Temperatur von Statten gehen, als diejenige ist, bei welcher der zu zersetzende Körper siedet und zweitens darf die sich erzeugende Verbindung des Metalls in dem neu gebildeten Radical nicht unauflöslich seyn.

Jene Bemerkungen veranlafsten uns zu einem Versuche über die Abscheidung des Aethyls aus dem Cyanäthyl durch Kalium, da wir als gewifs voraussetzen zu dürfen glaubten, dafs dieses Metall schon bei einer unter dem Kochpunkte jener Flüssigkeit liegenden Temperatur seine Verwandtschaft zum Cyan äufsern würde.

Ein vorläufiger Versuch erweckte in uns die Hoffnung, unsere Erwartungen in Erfüllung gehen zu sehen. Denn die sehr

*) Annalen der Chemie Bd. XLII. S. 45.

energische Einwirkung des Kaliums findet nicht allein schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt, sondern das Cyankalium, welches hierbei in reichlicher Menge gebildet wird, löst sich auch in der umgebenden Flüssigkeit so vollständig auf, dafs das Metall bis zu Ende eine blanke Oberfläche behält. Hierbei entwickelt sich von dem Kalium aus ununterbrochen ein brennbares, in Wasser unlösliches Gas mit schwachem ätherartigem Geruch, welches wir anfangs für das gesuchte Aethyl hielten und dessen Untersuchung wir daher unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise zuwandten.

Wir bedienten uns zur Darstellung dieses Gases des folgenden Apparates Fig. I. (Siehe die diesem Hefte beigegebene lithographische Tafel.). In die kleine Digerirflasche A von beiläufig 60 Cubiccentimeter Inhalt, auf deren Boden sich vom Steinöl möglichst befreite Stückchen Kalium befinden, mündet durch den doppelt durchbohrten Kork einerseits die Gasleitungsröhre p, anderseits ein bei a zu einer weiten Kugel ausgeblasenes Rohr, dessen unteres umgebogenes Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der obere Theil desselben ist durch Kautschuk mit einer mit luftdichtschliefsendem Hahne b versehenen Messingröhre verbunden. Die Kugel a dient als Behälter des Cyanäthyls, welches man nachher durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns b tropfenweise auf die Kaliumstücke fliefsen läfst.

Zur Aufnahme des entweichenden Gases ist die in dem Glascylinder CC umgekehrte Glocke B bestimmt, welche unten auf zwei Glasstreifen ruht. Die vom obern Theil der Glocke ausgehende Gasleitungsröhre g ist oberhalb der Krümmung bei x ein wenig ausgezogen und dann durch Kautschuk mit den zur Aufsammlung des Gases für eudiometrische Zwecke bestimmten weiteren Röhren e und f verbunden. Am hintern Ende befindet sich in der Kautschukröhre h ein massiver Glasstab, durch den ein vollkommner Verschlufs hervorgebracht werden kann.

Kurz vor dem Versuche, ehe die Gasleitungsröhre d eingeführt war, wurde in den Cylinder CC frisch ausgekochtes noch warmes Wasser gegossen, durch Saugen mit dem Munde an der Oeffnung bei h das ganze Röhrensystem von B bis h damit gefüllt, und darauf das offne Ende bei h durch Umbindung des massiven Glasstücks luftdicht verschlossen.

Die ersten Tropfen des Cyanäthyls, welche man durch momentanes Oeffnen des Hahnes b auf das Kalium fallen läfst, bewirken gewöhnlich eine sehr lebhafte Reaction, welche nicht selten von einer Feuererscheinung begleitet ist, und die besonders im Anfange sehr rasche Gasentwicklung hat zur Folge, dafs sehr bald alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Erst dann als wir uns versichert hielten, dafs keine Luft mehr darin vorhanden war, wurde die Entwicklungsröhre d unter die Glocke B geführt, die sich dann in dem Mafse mit dem Gase anfüllte, als die Kaliumstücke unter stetigem Zuflufs von Cyanäthyl mehr und mehr verschwanden und sich damit in eine zähe gelbliche Masse verwandelten. Zuletzt mufste die Zersetzung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Der Versuch wurde unterbrochen, sobald die Gasentwickelung merklich nachliefs und in der Regel war dann fast alles Kalium consumirt.

Es schien uns zweckmäfsig, das in der Glocke angesammelte Gas mehrere Stunden, oder einen Tag lang über dem Wasser stehen zu lassen, damit die darin noch aufgelösten Dämpfe von verdunstetem Cyanäthyl möglichst vollkommen vom Wasser absorbirt würden, wobei wir die Vorsicht gebrauchten, die äufsere Oberfläche desselben mit einer Oelschicht zu bedecken, um der Möglichkeit einer Diffusion des äufsern und innern Gases vorzubeugen. Nachher wurde der Cylinder ganz mit Wasser gefüllt und das Kautschukrohr bei h so lange geöffnet, bis alles Wasser aus dem Röhrensysteme von dem

unter dem Druck der äufsern Wassersäule stehenden Gase verdrängt war.

Die Kautschukverbindungen h, s und r wurden darauf der Reihe nach, die beiden letzteren doppelt, mit seidner Schnur unterbunden, dicht hinter jeder Unterbindungsstelle durchschnitten und so die Röhren e und f von einander getrennt. Um letztere vollkommen luftdicht zu machen, tauchten wir die vier Enden sammt dem Kautschukverschlufs in schmelzendes Wachs ein, was sie Jahre lang gegen jede Verunreinigung durch die äufsere Luft schützt. Wir zogen diefs Verfahren dem Zuschmelzen mit dem Löthrohr vor, weil wir eine Zersetzung des Gases durch die Erhitzung befürchteten.

Der Rest des Gases wurde zur Bestimmung seines specifischen Gewichtes und zur Verbrennung mit Kupferoxyd verwandt. Zu ersterem Zwecke diente eine 200 Cubikcentimeter fassende gewöhnliche Digerirflasche, deren Hals vor der Glasbläserlampe am Ende verengt war, bis er die Weite eines starken Strohhalmes besafs. Durch einen kleinen eingeschmirgelten Glasstöpsel konnte sie luftdicht verschlossen werden.

Sie wurde, nachdem mehrere Stückchen geschmolzenen Kalis, zur Entwässerung des später eintretenden feuchten Gases, hineingeworfen und durch Erwärmen an ihrem Boden befestigt waren, mit Quecksilber angefüllt, darauf in dem Quecksilber enthaltenden Gefäfse D umgekehrt und mit ihrer Oeffnung über die unter Quecksilber abgebrochene Spitze x der Röhre g gebracht. Um den Quecksilberdruck zu überwinden, mufste das in der Glocke B befindliche Gas durch Eingiefsen einer angemessenen Menge Quecksilber in den äufseren Cylinder stärker comprimirt werden, bis endlich Gasblasen aus x in die darüber stehende Flasche aufstiegen. Wir füllten dieselbe so weit damit an, bis in dem Halse nur noch eine Quecksilbersäule von etwa 10mm Länge über dem äufseren Niveau hervorragte und brachten sie dann, die Oeffnung unter Quecksilber getaucht, in einen abge-

schlossenen Raum von constanter Temperatur, wo wir sie mindestens eine Stunde lang sich überliefsen. Während das Gas die durch ein daneben aufgehängtes Thermometer gemessene Temperatur der umgebenden Luft annahm, wurde es zugleich durch die inwendig befestigten Kalistücke entwässert. Die Höhe der über dem äufsern Niveau sich erhebenden Quecksilbersäule im Innern des Halses wurde mit einem Zirkel abgemessen und auf einer Millimeterscale abgetragen. Die Flasche wurde hierauf, ohne sie jedoch mit der Hand zu berühren, unter Quecksilber vorsichtig mit dem Stöpsel verschlossen und gewogen, alsdann mit trockner Luft und zuletzt ganz mit Quecksilber gefüllt und beide Mal wieder gewogen.

Wir erhielten dabei folgende Zahlen :

Temperatur während des Verschliefsens	19,7° C.
Barometerstand	748,0mm
Abzuziehende Quecksilbersäule	17,2mm
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons . . .	53,591 Grm.
Temperatur der Luft in der Wage	20,3° C.
Gewicht des Ballons mit trockner Luft gefüllt .	53,5775 Grm.
Temperatur beim Wiegen desselben	20,9° C.
Capacität des Ballons	210,2 Cbc.

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht des Gases zu 1,075.

Um das relative Verhältnifs seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes zu ermitteln, leiteten wir ein unbestimmtes Volumen des Gases durch eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, mit derem vorderen Ende ein gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat verbunden war. Ein anderes am hinteren Ende der Verbrennungsröhre angebrachtes Chlorcalciumrohr, welches anderseits in die Kautschukröhre c mündete, mufste das feuchte Gas vor seinem Eintritt in den Verbrennungsapparat entwässern. Durch behutsames Niederdrücken der Glocke B liefs sich der Gasstrom, dessen Schnelligkeit durch die

Flüssigkeit des Kaliapparates angezeigt wurde, genau reguliren.

Nachdem sich eine hinlängliche Menge Wasser und Kohlensäure gebildet hatte, wurde die Kautschukröhre c durchschnitten und das im Verbrennungsapparate noch vorhandene Gas durch Saugen am Kaliapparate hindurch gezogen. Bei der Wägung des Chlorcalciumrohrs ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,1794 Grm.; das Gewicht des Kaliapparates hatte sich um 0,2915 Grm. vermehrt. Das verbrannte Gas enthielt demnach auf 0,0795 Gewichtstheile Kohlenstoff 0,0199 Theile Wasserstoff, Zahlen, welche genau dem Verhältnifs von C : H = 2 : 3 entsprechen.

Die eudiometrische Analyse mufste jenes Resultat bestätigen und zugleich über die Condensationsverhältnisse Aufschlufs geben. Wir benutzten dazu je eins der beiden auf die angegebene Weise gefüllten Röhrchen e, f, deren Inhalt unter Quecksilber in das Eudiometer entleert und darin mit Sauerstoff verbrannt wurde. Hinsichtlich des dabei beobachteten Verfahrens und der nöthigen Vorsichtsmaafsregeln verweisen wir auf den Artikel *Eudiometrie* im *chemischen Handwörterbuch* Bd. II, S. 1050 ff.

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1m Druck
Vol. d. angewandten Gases (feucht)	117,2	15,7	456,5mm	743,9mm	30,37
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	348,9	15,7	216,3	743,5	169,55
Nach d. Verbrennung (feucht)	224,5	16,1	286,1	743,1	94,00
Nach Absorption der Kohlensäure (trock.)	121,6	16,2	451,5	744,4	33,74
Nach Zulassung von Wasserstoff (trock.)	323,3	16,3	241,4	744,0	153,37
Nach d. Verbrennung (trocken) . . .	167,4	16,1	404,0	744,9	53,90

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1m Druck
Angewandtes Vol. (feucht)	68,7	15,2°	500,7mm	744,1mm	15,00
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	331,9	15,3	229,1	743,6	157,65
Nach d. Verbrennung (feucht) . .	281,6	15,3	280,9	744,1	120,07
Nach Absorption d. CO_2 (trocken) . .	231,6	15,3	333,1	747,7	90,92
Nach Zulassung v. H (trocken) . . .	539,0	15,4	21,5	746,8	370,05
Nach der Verbrennung (feucht) . .	247,2	15,4	316,7	745,5	97,30

Aus den obigen Analysen berechnet sich, dafs 1 Vol. des Gases nahezu 3½ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt :

	Angewandtes Gasvol.		Verbrannter Sauerst.		Gebildete CO_2
I.	30,37		105,60		60,26
=	1	:	3,47	:	1,99
II.	15,00		51,80		29,15
=	1	:	3,45	:	1,94

Fafst man die obigen Thatsachen zusammen, so ergiebt sich, dafs das fragliche Gas die Zusammensetzung und Condensation des bis jetzt hypothetischen *Methyls* besitzt. Die in ihren Details bereits mitgetheilte Bestimmung seines specifischen Gewichtes hatte die Zahl 1,076 gegeben, welche mit dem berechneten specifischen Gewichte = 1,037 nahe genug übereinstimmt, wenn man erwägt, dafs dem Gase wahrscheinlich noch ein wenig Cyanäthyldampf beigemengt gewesen ist, wodurch das spec. Gewicht offenbar erhöht werden mufste :

1 Vol.	Kohlenstoffdampf	=	0,82922
3 „	Wasserstoff	=	0,20730
1 „	Methylgas	=	1,03652
	(gefunden) :		1,076.

Das Methyl ist ein farbloses, bei — 18° nicht condensirbares, in Wasser unlösliches Gas von schwachem ätherartigen Geruch. Alkohol absorbirt davon sein 1,13 faches Volumen. Mit einem gleichen Volumen ausgekochten Alkohol über Quecksilber vermischt und damit geschüttelt, verschwand es bis auf eine kleine Blase, die nicht ½ pC. vom Ganzen betrug. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf das Methyl ein, noch verbindet es sich mit Schwefel oder Jod, wenn man sie in dem Gase erhitzt.

Es war interessant und wichtig zu versuchen, ob sich das Methyl gleich dem Wasserstoff unmittelbar mit Chlor zu Methylchlorür vereinigt. Zu diesem Zwecke füllten wir von Neuem einige durch Kautschuk verbundene trockne Röhren gleich denen mit e und f bezeichneten; die vordere derselben war an einem Chlorcalciumrohr und dieses anderseits in die Kautschukröhre c befestigt, welche letztere während des Füllens der Glocke B in der Mitte unterbunden war. Nachher wurde die Schnur gelöst und durch Niederdrücken der Glocke das Gas durch jenes Röhrensystem hindurchgetrieben. Da das Gasvolumen in der Glocke wohl das Zwanzigfache von der Capacität der zu füllenden Röhrchen betrug, so durften wir annehmen, dafs zuletzt alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt war. Die Röhren wurden schliefslich durch Unterbindung der Kautschukverbindungen wie oben verschlossen und von einander getrennt.

Wir füllten darauf ein anderes Röhrchen von derselben Capacität, wie eins der obigen mit trocknem Chlor und verbanden das eine ausgezogene Ende desselben dann möglichst rasch durch ein starkes Kautschukrohr mit der das Methyl enthaltenden gleichen Röhre, so dafs die beiden Gase durch jenes mit einander communicirten. Nach 24stündiger Aufbewahrung an einem dunklen Orte hatten sie sich vollkommen gemischt, ohne sich jedoch verändert zu haben. Darauf dem zerstreuten

Licht ausgesetzt, verschwand die Farbe des Chlors mehr und mehr, ein Beweis, dafs nun Vereinigung Statt fand. Nach abermals 24 Stunden wurden die beiden Röhren an ihren Enden mit der Löthrohrflamme abgeschmolzen, um zu weiteren Versuchen zu dienen.

Beim Wiederöffnen unter Quecksilber zeigte sich, dafs eine bemerkbare Condensation *nicht* eingetreten war. Gleichwohl konnte das chlorhaltige Product nicht Chlormethyl seyn, da es, wie einige Gasblasen, die man austreten liefs, zu erkennen gaben, eine grofse Menge Salzsäuregas beigemengt enthielt.

Um den Gehalt an Salzsäure quantitativ zu bestimmen, wurde das Gas über Quecksilber in eine kleine in Millimeter eingetheilte und calibrirte trockene Glasglocke übergefüllt und das gemessene Volumen so lange mit einer Kugel von wasserhaltigem phosphorsauren Natron und zuletzt mit einer Kalikugel behandelt, bis die Salzsäure absorbirt war, der Rückstand in ein gröfseres Eudiometer gebracht und mit Sauerstoff verbrannt.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Barom.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Anfängl. Volumen (trocken) . .	103,6	18,9°	47,2mm	752,5mm	68,35
Nach Absorption d. HCl (trocken) . .	55,1	18,8	95,0	755,1	34,00
Nach d. Ueberfüllen i. g. Eudiom. (fcht.)	116,1	18,8	439,2	755,0	32,50
Nach Zulassung von O (feucht) . . .	362,5	19,0	186,6	754,8	187,05
Nach der Verbrennung *) (feucht) .	281,5	19,1	269,8	753,7	123,00
Nach Absorption d. CO_2 (trocken) . .	186,1	19,8	367,3	753,2	66,95
Nach Zulassung von H (trocken) . .	462,3	20,0	86,5	752,4	286,90
Nach der Verbrennung (feucht) . .	240,2	20,0	311,6	752,0	94,70

*) Die Verbrennung war mit einer so heftigen Wärmeentwicklung verbunden, dafs Quecksilber sich verflüchtigte und die Innenwand des

Bei der grofsen Schwierigkeit, die das Chlor- und Methylgas enthaltenden Röhren von absolut gleicher Capacität zu erhalten und da es ferner unvermeidlich ist, dafs nicht beim Zusammenfügen

---

Eudiometers stellenweise mit einer schwarzen Metallhaut überzog. Gleichzeitig wurde eine grofse Menge Chlor frei, von dem das rückständige Gas eine tief gelbe Farbe annahm. Es wurde nachher vom Quecksilber vollständig absorbirt, wobei sich der schwarze Beschlag in weifses Quecksilberchlorür verwandelte.

Nach einer früheren Beobachtung von Bunsen (Annalen der Chemie Bd. XLVI, S. 33) soll sich der Wasserstoff bemerkbarer chlorhaltiger Gase durch eudiometrische Verpuffung mit Sauerstoff nicht bestimmen lassen, weil die dabei erzeugte Salzsäure zum Theil unter Ausscheidung von Chlor zersetzt wird. Wenn, im scheinbaren Widerspruch mit dieser Thatsache, bei der obigen Analyse, wie sich aus den Daten derselben ergiebt, eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs Statt gefunden hat, so liegt der Grund dieser Erscheinung unstreitig in der die Entzündung des Gases begleitenden starken Wärmeentwickelung. Wie sehr die Verbrennlichkeit des Salzsäuregases mit der Verbrennungstemperatur zunimmt, geht aus folgenden eudiometrischen Versuchen hervor, in denen Salzsäuregas mit Knallgas und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen verbrannt wurde.

Versuch I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Sauerstoffgas (trocken)	172,3	21,2°	382,4mm	748,9mm	63,1
Nach Zulassung von Knallgas (trocken)	285,5	21,2	265,9	748,0	137,6
Nach Zulassung von Salzsäuregas (trocken)	362,2	21,2	187,4	746,9	202,7
Nach der Verbrennung (feucht)	237,7	21,2	316,5	746,9	102,3
Nach Zulassung von Wasser (feucht)	170,0	21,2	367,0 + 1,5mm = 21mm Wasserdruck.	746,9	61,2

Die Explosion durch den electrischen Funken war im obigen Falle sehr schwach und die geringe Menge des ausgeschiedenen Chlors gab sich kaum durch seine Farbe zu erkennen. In dem nächsten Versuche, wo ein kleines Volumen Salzsäure mit einem viel gröfsern Volumen Knallgas und weniger überschüssigen Sauerstoff, als zuvor, verbrannt wurde, war die Entzündung von einer weit stärkern Wärmentwicke-

beider kleine Antheile atmosphärischer Luft eingeschlossen werden, darf man von der vorstehenden Analyse keine absolute Genauigkeit erwarten. Die Resultate gewähren indessen hinreichende Anhaltspunkte, um die atomistische Zusammensetzung des neuen chlorhaltigen Products sicher zu stellen.

Es ergiebt sich daraus zunächst, daſs die Mischung aus gleichen Volumen Salzsäuregas und des andern Products besteht. Die Verbrennung des nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstandes mit Wasserstoff zeigt, daſs dieselbe

---

lung begleitet. Es fand dabei Sublimation des Quecksilbers und eine reichliche Ausscheidung von Chlor Statt.

Versuch II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Knallgas (trocken)	305,4	21,4°	251,2mm	746,8mm	140,4
Nach Zulassung von O (trocken) . . .	353,0	21,4	199,8	746,2	178,8
Nach Zulassung von Salzsäureg. (trock.)	405,6	21,4	146,1	745,8	225,6
Nach der Verbrennung (feucht) . .	119,6	21,5	435,2	742,9	32,0
Nach Zulassung von Wasser (feucht) .	111,1	21,5	419,8 + 2mm = 26mm Wasserdruck.	742,9	31,3

Wenn gleich jene beiden Versuche keine absolute Genauigkeit gewähren, weil die letzten Ablesungen über Wasser geschahen, so sind sie doch hinlänglich beweisend für die ausgesprochene Behauptung. Bei dem ersten Versuch, in welchem 65 Vol. Salzsäuregas mit 74,5 Vol. Knallgas und 63,1 Vol. Sauerstoff verbrannt wurden, verschwanden vom letzteren nur 1,9 Vol. Es waren also von 65 Vol. Salzsäure nur 7,6 Vol. zerlegt.

Im zweiten Versuch wurden 46,8 Vol. Salzsäure mit 140,4 Vol. Knallgas und 38,4 Vol. Sauerstoff vermischt und bei der Verbrennung 7,1 Vol. Sauerstoff verzehrt. Von 46,8 Vol. Salzsäure blieben demnach nur 18,4 Vol. unzersetzt übrig. Im ersten Falle war kaum $^1/_8$ Vol., im zweiten über $^2/_3$ Vol. der angewandten Salzsäure verbrannt.

noch 2,8 Vol. Stickstoff enthielt; demnach sind dem verbrannten Gasvolumen = 32,55 gegen 3,5 Vol. atmosphärischer Luft beigemengt gewesen, abgesehen von derjenigen Menge des Stickstoffs, die sich bei der Verbrennung zu Salpetersäure oxydirt, also der Beobachtung entzogen haben mufs. Nach Abzug dieser 3,5 Vol. Luft bleiben 29,0 Vol. des eigentlichen brennbaren Gases, welche der Analyse zu Folge 90,4 Vol. Sauerstoff consumirt und damit 56,0 Vol. Kohlensäure erzeugt haben.

Da, wie der Versuch gezeigt hat, 1 Vol. Methylgas mit 1 Vol. Chlor sich in 1 Vol. Salzsäuregas (= ½ Vol. H + ½ Vol. Cl) und 1 Vol. eines andern Gases verwandelt, so mufs letzteres offenbar aus ½ Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl minus ½ Vol. Wasserstoff bestehen und sein specifisches Gewicht mufs = 2,226 seyn:

1 Vol.	Kohlendampf	0,82922
2½ „	Wasserstoff	0,17270
½ „	Chlor	1,22445
Condensirt zu 1 Volumen		2,22637.

Diefs ist aber die Condensation und Zusammensetzung des Chloräthyls. Der Rechnung zu Folge erfordert 1 Vol. desselben 3,25 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und erzeugt 2 Vol. Kohlensäure; die obige Analyse hat damit in hinlänglicher Uebereinstimmung 3,12 Vol. verbrannten Sauerstoffs und 1,93 Vol. der gebildeten Kohlensäure auf 1 Vol. des brennbaren Gases ergeben.

Wenn gleich jenes Gas in seiner Zusammensetzung, der Condensation seiner Elemente und folglich seinem specifischen Gewichte mit dem Chloräthyl genau übereinstimmt, so ist es dennoch nicht derselbe Körper, sondern nur eine isomere Verbindung. Denn während das Chloräthyl unter + 12° C. liquid wird und bei — 18° C. krystallisirt *), so behält jenes Gas, durch eine Kugel von phosphorsaurem Natron von Salzsäure befreit

*) Löwig, Chemie der org. Verbindungen 2. Aufl. Bd. II. S. 434.

und durch eine Kalikugel entwässert, selbst bei — 18° C. seinen Aggregatzustand unverändert bei. Auch unterscheiden sie sich, jedoch weniger bestimmt, durch ihre verschiedene Auflöslichkeit in Wasser, welches vom Chloräthyl ein gleiches Volumen aufnimmt, von dem andern Gase aber bei einer Temperatur von + 19° C. und $^7/_8$ Atmosphärendruck Wasser nahe sein zweifaches Volumen absorbirt.

Es ist kaum zu bezweifeln, dafs jene bemerkenswerthe Isomerie in einer von der rationellen Zusammensetzung des Chloräthyls abweichenden Gruppirung der Atome ihren Grund hat. Vielleicht ist der neue gasförmige Körper eine gepaarte Verbindung des Methyls mit einem andern Atom Methyl, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten wird $= C_2\,H_3\,.\,C_2\left(\begin{smallmatrix}H_2\\ Cl\end{smallmatrix}\right)$. Ob und in wie weit diese Hypothese richtig ist, mufs durch spätere Versuche ermittelt werden.

Uebrigens zeigt jenes Gas manche Uebereinstimmung mit dem Chloräthyl; es besitzt einen sehr verwandten Geruch, verbrennt wie jenes unter Bildung von Salzsäuredämpfen mit smaragdgrüner Flamme und wird von einem Uebermafs von Chlor im Sonnenlichte in einen festen, camphorartigen Körper verwandelt, welcher ohne Zweifel Chlorkohlenstoff $= C_2\,Cl_3$ ist. Wir haben aus Mangel an Material seine Eigenschaften nicht weiter studirt.

Kyanäthin.

Wenn man von 1 Atom Cyanäthyl 1 Atom Methyl abzieht, so bleibt das Glied $C_2\,H_2\,Cy$ übrig, welches sich offenbar in der zähen gelblichen Masse befinden mufs, die bei der Darstellung des Methyls an der Stelle des Kaliums zurückbleibt. Es ist uns leider bis jetzt nicht gelungen, zu ermitteln, welche Verbindung jener Körper, oder wenigstens die Gruppe $C_2\,H_2$ eingeht. Behandelt man nämlich den Rückstand mit Wasser,

so erhält man in der Auflösung eine reichliche Menge Cyankalium und aufserdem eine weifse unlösliche Substanz, welche indessen, wie aus den nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht, aufser allem Zusammenhange mit der gesuchten Verbindung steht.

Jene in Wasser unlösliche Substanz, welche wegen ihrer merkwürdigen Beziehungen zu dem Cyanäthyl unsere Aufmerksamkeit im hohen Grade in Anspruch nahm, wurde, durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Cyankalium und Cyanäthyl befreit, in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten setzten sich daraus kleine perlmutterglänzende Krystallblättchen ab, welche bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten.

0,3557 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt *) 0,856 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

---

*) Bei dieser und den nachfolgenden Analysen wurde nach beendeter Verbrennung mit Kupferoxyd, durch Erhitzen von geschmolzenem überchlorsaurem Kali, welches sich im hinteren Theile der Röhre befand und durch einen ausgeglühten Asbestpfropfen von dem Kupferoxyd getrennt war, ein Strom von Sauerstoff über das reducirte Kupfer geleitet.

Ueberchlorsaures Kali eignet sich dazu besser, als das chlorsaure Salz, weil bei ersterem die Gasentwickelung viel gleichmäfsiger und zu Anfang weniger stürmisch ist. Der Kaliapparat war aufserdem mit einem kleinen, Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden, Röhrchen versehen, um die von den die Kalilauge durchstreichenden Luftblasen fortgeführten Wasserdämpfe zu absorbiren. Beide wurden zusammen gewogen. Zuletzt wenn der Kaliapparat vom Chlorcalciumrohr getrennt war, wurde durch Saugen der im ersteren möglicher Weise noch enthaltene freie Sauerstoff durch atmosphärische Luft ersetzt.

Manche sehr kohlenstoffreiche Verbindungen lassen sich mit blofsem Kupferoxyd ohne Sauerstoffgas nie vollständig verbrennen. Benzol, Naphtalin und ähnliche flüchtige, kohlenstoffreiche Körper gaben, mit Kupferoxyd allein verbrannt, im Durchschnitt $1/2$ pC. Kohlenstoff zu wenig, bei gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoff jedoch fast absolut genaue Resultate. Jener Verlust scheint durch die Bildung von Kohlenkupfer veranlafst zu werden.

0,2055 Grm. gaben 0,495 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts, nach Bunsens Methode durch Glühen einer unbestimmten Menge Substanz mit Kupferoxyd und metall. Kupfer in einer stickstofffreien evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Glasröhre ausgeführt, gab folgende Daten :

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Gesammtvolumen CO_2+N (feucht)	185,1°	20,9	370,4mm	753,9mm	62,81
Nach Absorption d. CO_2 (feucht)	40,8	20,8	517,4	755,8	9,04

Daraus ergiebt sich das Verhältniſs der Kohlensäure zum Stickstoff = 6 : 1,009.

Procentische Zusammensetzung : (C = 75; H = 12,5).

	berechnet	gefunden	
C_6	65,5	65,6	65,6
H_5	9,1	9,3	9,2
N	25,4	25,5	25,5
	100,0	100,4	100,3.

Die analysirte Verbindung hat demnach die Zusammensetzung des Cyanäthyls. Sie ist jedoch weit entfernt, irgend eine Eigenschaft mit jenem zu theilen. Sie löst sich in allen Säuren mit Leichtigkeit auf, giebt damit in Wasser und Alkohol lösliche, theilweise schön krystallisirende Salze und wird daraus durch Kali, Ammoniak und die kohlensauren Alkalien unverändert gefällt, kurz sie ist eine organische Basis.

Wir nennen sie *Kyanäthin*, um damit an ihre Abstammung vom Cyanäthyl zu erinnern. Die Formel des Cyanäthyls entspricht jedoch nicht der atomistischen Zusammensetzung des

Kyanäthins, sondern mufs, wie sich aus der Analyse seiner Salze ergiebt, verdreifacht werden. Ein Atom dieser Basis besteht demnach aus : C_{18} H_{15} N_3

Das *Kyanäthin* ist im reinen Zustande eine weifse, geruch- und fast ganz geschmacklose flüchtige Substanz, schmilzt bei ohngefähr 190° C. und fängt nahe bei 280° C. an zu sieden, wobei sie jedoch eine partielle Zersetzung erleidet. Sie ist in Alkohol in fast allen Verhältnissen löslich, im kalten Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser leichter löslich und scheidet sich aus letzterem, wie erwähnt, beim langsamen Erkalten in kleinen irisirenden Krystallblättchen ab. Die warme wässrige Lösung zeigt eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction. Die Basis kann anhaltend mit Kalilauge gekocht werden, ohne die Zersetzung des Cyanäthyls und überhaupt ohne eine Veränderung zu erleiden. Wird sie damit zur Trockne verdampft und im Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt, so sublimirt der gröfste Theil derselben unverändert ab, ohne dafs der Rückstand geschwärzt wird.

Die Salze des Kyanäthins haben durchgehends einen bitterlichen herben Geschmack und sind alle in Wasser und Alkohol löslich.

Das *salpetersaure Kyanäthin* = C_{18} H_{15} N_3 HO, NO_5 durch Auflösung der Basis in verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grofsen farblosen Prismen; es reagirt nach dem Umkrystallisiren vollkommen neutral. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes hat folgende Zahlen gegeben.

0,401 Grm. gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,256 Grm. Wasser.

Zwei nach Bunsens Methode ausgeführte Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Resultate :

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Anfängl. Volumen $CO_2 + N$ (feucht)	132,0	21,2°	134,6mm	746,9mm	72,74
Nach Absorption der CO_2 (feucht)	28,2	21,2°	236,8	746,9	13,30

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Bar.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck
Anfängl. Volumen $CO_2 + N$ (feucht)	134,7	18,4°	130,0mm	745,3mm	75,76
Nach Absorption der CO_2 (trocken)	28,5	17,9	235,0	750,9	13,80.

Daraus berechnet sich das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff =

(I) 4,5 : 1,007.
(II) 4,5 : 1,002.

Procentische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
C_{18}	47,4	47,5
H_{16}	7,0	7,0
N_4	24,5	24,6
O_6	21,1	„
	100,0.	

Das schwefelsaure und salzsaure Kyanäthin sind in Wasser sehr lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Das essigsaure Salz verliert beim Abdampfen auch im Vacuum Essigsäure und verwandelt sich in eine unlösliche basische Verbindung. Das oxalsaure Salz, durch Neutralisation der Säure mit einem Ueberschufs der Basis erhalten, giebt beim freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung grofse, wohl gebildete, prismatische Krystalle. Auch das chlorkohlendithionsaure Salz hat grofse Neigung zu krystallisiren.

Wie das Ammoniak und die organischen Basen bildet das salzsaure Kyanäthin mit Platinchlorid ein Doppelsalz von aus-

gezeichneter Schönheit, welches sich in Form eines gelblich rothen krystallinischen Niederschlags abscheidet, wenn concentrirte Lösungen beider vermischt werden. Es ist in Alkohol, auch in einer Mischung von Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in grofsen rubinrothen Octaedern. Die alkoholische Auflösung erleidet beim Kochen eine Zersetzung, in Folge deren sich Chlorplatinammonium bildet.

Der obige Niederschlag mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, darauf zwischen Filtrirpapier geprefst und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,797 Grm. in einem Porcellantiegel mit Alkohol befeuchtet und nach dessen Verbrennung anhaltend stark geglüht, lieferten 0,209 Grm. Platin.

0,427 Grm. gaben 0,456 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

Zusammensetzung : $PtGl_2 + C_{18} H_{15} N_3, HGl$.

	berechnet	gefunden
C_{18}	29,1	29,1
H_{16}	4,3	4,4
N_3	11,4	„
Gl_3	28,7	„
Pt	26,5	26,2
	100,0.	

Wir haben uns vergebens bemüht, die Umstände zu ermitteln, welche die merkwürdige Umsetzung der Elemente des Cyanäthyls zu Kyanäthin bedingen. Alle Versuche, letzteres auf einem andern Wege, als dem bezeichneten, darzustellen, sind fruchtlos geblieben. Selbst als wir das obige Verfahren dahin abänderten, dafs wir, anstatt das Cyanäthyl tropfenweise auf das Kalium fallen zu lassen, letzteres in Cyanäthyl warfen,

bildete sich zwar Methylgas und Cyankalium, aber kaum eine Spur jener Basis. Cyanäthyl erleidet eben so wenig die gehoffte Veränderung, wenn man es in einer hermetisch verschlossenen starken Glasröhre für sich oder mit trocknem Cyankalium gemengt bis zu 240° C. erhitzt; es bleibt dabei völlig unverändert. Uebrigens ist auch die nach dem angegebenen Verfahren erhaltene Menge der Basis sehr gering, sie beträgt nur wenige Procente vom angewandten Cyanäthyl.

Es ist schwer, sich von der rationellen Zusammensetzung des Kyanäthins einen Begriff zu machen. Um darüber eine Hypothese aufzustellen, welche es dem Anilin anreihet, der wir jedoch gegenwärtig nicht den mindesten Werth beilegen, so kann man sich vorstellen, dafs es gleich jenem ein gepaartes Amid sey, in dessen Paarling zwei Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Cyan vertreten sind $= C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{13} \\ Cy_2 \end{matrix} \right\} . NH_2$. Ueber den Werth oder Unwerth dieser Ansicht müssen künftige Beobachtungen entscheiden.

Die vorstehenden Versuche sind im Laboratorium des Hrn. Prof. Bunsen angestellt, welcher uns während unseres Aufenthalts in *Marburg* die Benutzung desselben freundschaftlichst gestattete. Möge es uns erlaubt seyn, ihm hier für die vielfältigen Beweise seiner Güte und seines Wohlwollens unsern wärmsten Dank abzustatten.

Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$ und der unter dem Namen „Nitrile" bekannten Verbindungen *);

von *Denselben.*

In einer früheren Abhandlung **) hat der eine von uns die zuerst von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dafs die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure sey, welche Methyl als Paarling enthalte, durch Thatsachen zu begründen versucht, welche, wie wir glauben, dieser Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verleihen. Je mehr wir selbst von ihrem Werthe durchdrungen sind, um so wünschenswerther mufste es für uns seyn, in Besitz von neuen und möglichst beweisenden Argumenten für diese Ansicht zu gelangen.

Wir haben daher versucht, jene Frage, so weit es ein solcher Gegenstand erlaubt, einer besondern experimentellen Prüfung zu unterwerfen und glauben in dem Verhalten der Cyanäther eine neue Thatsache gewonnen zu haben, welche der Theorie der gepaarten Verbindungen in dem ausgesprochenen Sinne einen grofsen Gehalt verleiht und zugleich über die rationelle Zusammensetzung der mit dem Namen der Nitrile belegten Verbindungen einiges Licht verbreitet.

Wir sind dabei von der Voraussetzung ausgegangen, dafs alle die der Essigsäure verwandten Säuren der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$, so wie die jenen so nahe stehende Benzoësäure eine der Me-

---

*) Die vorliegende Untersuchung ist ihrem wesentlichen Inhalte nach bereits im April 1847 vor der *chemical Society* in *London* gelesen worden.

**) Annalen der Chemie Bd. LIV, S. 145.

thyloxalsäure ähnliche Constitution besitzen, wie die nachstehenden Formeln ausdrücken:

Ameisensäure	$HO + H . C_2 O_3$
Essigsäure	$HO + C_2 H_3 . C_2 O_3$
Metacetonsäure	$HO + C_4 H_5 . C_2 O_3$
Buttersäure	$HO + C_6 H_7 . C_2 O_3$
Valeriansäure	$HO + C_8 H_9 . C_2 O_3$
Capronsäure	$HO + C_{10} H_{11} . C_2 O_3$
ff.	ff.
Margarinsäure	$HO + C_{32} H_{33} . C_2 O_3$
Benzoësäure	$HO + C_{12} H_5 . C_2 O_3$.

Ein Blick auf die obigen Formeln läfst erkennen, dafs die mit der Oxalsäure copulirten Paarlinge der Essigsaure, Metacetonsäure, Capronsäure und Margarinsäure die Zusammensetzung der hypothetischen Aetherradikale: des Methyls, Aethyls, Amyls, Cetyls besitzen. (Der Paarling: $C_{12} H_5$ der Benzoesäure ist mit dem Radikal des Phenyloxydhydrats $= C_{12} H_5 O + HO$ und dem Paarlinge des Anilins $= C_{12} H_5 . Ad$ isomer). Es knüpft sich hieran die Frage, ob und wie es möglich ist, eine jener gepaarten Oxalsäuren in eine andere Verbindung desselben Aetherradikals, oder umgekehrt einen einfachen Aether in die entsprechende gepaarte Oxalsäure zu verwandeln. Wir wurden zur Lösung dieser Aufgabe durch folgende Betrachtungen geleitet.

Wenn man die Formel: $HO + H . C_2 O_3$ für den wahren Ausdruck der rationellen Zusammensetzung der Ameisensäure annimmt, d. h. wenn man sie als Oxalsäure betrachtet, welche 1 Aeq. Wasserstoff in gepaarter Verbindung enthält, so erklärt sich die Umwandlung des ameisensauren Ammoniaks bei höherer Temperatur in wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure ohne alle Schwierigkeit allein aus dem bekannten Verhalten der Oxalsäure, von der Döbereiner gezeigt hat, dafs ihr Ammoniaksalz beim Erhitzen in Cyan und Wasser zerfällt. Der Paarling H

der Ameisensäure nimmt an der Zersetzung keinen weitern Antheil, als dafs er sich mit dem neu gebildeten Cyan zu Cyanwasserstoffsäure vereinigt :

$$NH_4\,O + H.C_2\,O_3 = \left\{ \begin{matrix} HCy \\ 4\,HO. \end{matrix} \right.$$

Die Rückbildung der Ameisensäure aus Blausäure durch Behandlung mit Alkalien ist gleichfalls nichts Anderes, als eine Wiederholung der bekannten Umsetzung der Elemente des im Wasser gelösten Cyans zu Oxalsäure und Ammoniak, nur mit dem Unterschiede, dafs die Oxalsäure hier im statu nascenti mit dem Wasserstoff der Cyanwasserstoffsäure in gepaarte Verbindung tritt :

$$\left. \begin{matrix} HCy \\ 3\,HO \\ KO \end{matrix} \right\} KO + \begin{matrix} H.C_2\,O_3 \\ NH_3. \end{matrix}$$

Betrachtet man aus demselben Gesichtspunkte die von Fehling beobachtete Bildung des Benzoënitrils aus benzoësaurem Ammoniak, so läfst sich offenbar mit der Formel der Benzoësäure $= HO + C_{12}\,H_5\,.C_2\,O_3$ kein Ausdruck für das Benzoënitril besser in Uebereinstimmung bringen als : $C_{12}\,H_5\,Cy$,

$$NH_4\,O + C_{12}\,H_5\,.C_2\,O_3 = \left\{ \begin{matrix} C_{12}\,H_5\,Cy \\ 4\,HO \end{matrix} \right.$$

mit andern Worten, das Benzoënitril mufs als die Cyanverbindung des Phenylradikals angesehen werden, wenn die Benzoësäure Phenyloxalsäure ist.

Es liegt auf der Hand, dafs die alte Formel des Benzoënitrils $C_{14}\,H_5\,N$ mit unserer für die Benzoësäure gegebenen unverträglich ist; denn dafs ein Radikal $= C_{12}\,H_5$, welches in der Benzoësäure als Paarling fungirt, ohne Weiteres in ein kohlenstoffreicheres Radical $C_{14}\,H_5$ übergeht, ist ein in der Geschichte der organischen Verbindungen bis jetzt beispielloser Fall.

Schon Fehling*) hat auf die in dem Verhalten des ameisensauren und benzoësauren Ammoniaks sich ausdrückende Analogie aufmerksam gemacht und würde gewifs schon damals das Benzoenitril, welches durch die Alkalien in derselben Weise in Benzoesäure verwandelt wird, wie die Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure übergeht, für eine Cyanverbindung angesehen haben, wenn es sich in vielen Beziehungen nicht wesentlich von der Cyanwasserstoffsäure unterschiede. Diese ist eine Säure, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, höchst giftig, giebt mit Eisenoxydoxydulsalzen vermischt Berliner Blau etc.; jenes verhält sich ganz indifferent, besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, und sein Cyan läfst sich direct durch keins der dasselbe anzeigenden Reagentien nachweisen.

Folgende Betrachtungen veranlafsten uns indessen, jene Thatsachen, welche nichts weniger als geeignet sind, unsere Hypothese zu unterstützen, für weniger entscheidend zu halten, als sie anfangs scheinen wollen. Es giebt nämlich eine Classe von Körpern, die einfachen Aether, welche zu den correspondirenden Wasserstoffverbindungen in nahezu demselben Verhältnisse stehen, wie das Benzoënitril zur Cyanwasserstoffsäure. Chloräthyl und Chlorwasserstoffsäure sind zwei Chlorverbindungen analoger Radikale, deren Eigenschaften nicht abweichender gedacht werden können. Die Eigenthümlichkeit des Chloräthyls, sein Chlor nicht an Silber abzugeben, wenn die Lösungen beider vermischt werden, erinnert zu sehr an das erwähnte paradoxe Verhalten des Cyanphenyls, als dafs man nicht vermuthen sollte, auch im Cyanäthyl werde das Cyan sich durch die gewöhnlichen Reactionen nicht unmittelbar zu erkennen geben.

Nachdem wir uns durch einen Versuch von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt hatten, schien es uns weniger zweifelhaft, dafs das Cyanäthyl und überhaupt die Cyanäther

*) Annalen der Chemie Bd. XLIX, S. 95.



mit dem Cyanphenyl auch in andern Beziehungen übereinstimmen würden, und wir vermutheten, dafs, wie das Cyanphenyl in Phenyloxalsäure übergeht, auch das Methyl-, Aethyl- und Amylcyanür sich unter gleichen Verhältnissen beziehungsweise in Methyl-, Aethyl- und Amyloxalsäure, d. h. in Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure würde verwandeln lassen, wie folgendes Schema anzeigt :

$$\underbrace{C_2\ H_3\ Cy}_{\text{Cyanmethyl.}} + KO + 3\ HO = \underbrace{C_2\ H_3 . C_2\ O_3}_{\text{Essigsäure.}} + KO + NH_3$$

$$\underbrace{C_4\ H_5\ Cy}_{\text{Cyanäthyl.}} + KO + 3\ HO = \underbrace{C_4\ H_5 . C_2\ O_3}_{\text{Metacetonsäure.}} + KO + NH_3$$

$$\underbrace{C_{10}\ H_{11}\ Cy}_{\text{Cyanamyl.}} + KO + 3\ HO = \underbrace{C_{10}\ H_{11} . C_2\ O_3}_{\text{Capronsäure.}} + KO + NH_3$$

Unsere Versuche, deren Resultate am Schlufs dieser Abhandlung ausführlich mitgetheilt sind, haben jene Vermuthung auf eine überraschende Weise bestätigt. Die Umwandlung des Cyanäthyls und Cyanamyls in Metacetonsäure und Capronsäure geht so leicht und vollständig von Statten, dafs man sich dieser Methode zur Darstellung der beiden so seltenen Säuren mit Vortheil bedienen kann.

Jene Zersetzungsweise spricht entschieden zu Gunsten unserer Hypothese über die Constitution der genannten Säuren und dürfte mit der Acetyltheorie kaum in Einklang zu bringen seyn *). Andererseits ist die grofse Uebereinstimmung, welche die Cyanäther in ihrem ganzen chemischen Verhalten mit dem Cyanphenyl zeigen, im hohen Maafse geeignet, die im Vorhergehenden über die rationelle Zusammensetzung des letzteren ausgesprochene Ansicht zu begründen.

---

*) Eine weitere Ausführung dieser Ansichten, namentlich in Rücksicht auf die genetischen Verhältnisse der Essigsäure und die verwandten Acetylverbindungen wird der Gegenstand einer nächsten Abhandlung seyn.

H. Kolbe.

Diese Betrachtungsweise mufs noch weit mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelingt, die Ammoniaksalze der Capronsäure, Metacetonsäure und Essigsäure wieder in die Cyanäther zurückzuführen. Wir haben selbst keine Versuche in dieser Richtung angestellt, weil Prof. A. W. Hofmann in London schon seit längerer Zeit eine Untersuchung über diesen Gegenstand begonnen hat. Einer Privatmittheilung zu Folge hat Hofmann untern Anderm durch Einwirkung von Kalk auf die Amide der Buttersäure und Valeriansäure in der Glühhitze das Butyronitril : $C_6\ H_7\ Cy$ und Valeronitril : $C_8\ H_9\ Cy$ erhalten, Flüssigkeiten, deren Eigenschaften denen des Cyanamyls gleichen und welche sämmtlich mit Kalium Cyankalium liefern *). Die letztere Verbindung: $C_8\ H_9\ Cy$ ist ohne Zweifel identisch mit dem von Schlieper **) auf einem ganz verschiedenem Wege erhaltenen Valeronitril, von dem er gleichfalls gezeigt hat, dafs es in Berührung mit kaustischen Alkalien in Ammoniak und Valeriansäure zersetzt wird. Ohne Zweifel ist auch das von Field dargestellte, dem Benzoënitril verwandte Cumonitril eine Cyanverbindung $= C_{18}\ H_{11}\ Cy$, so dafs wir gegenwärtig mit einiger Bestimmtheit folgende Reihe gepaarter Oxalsäuren (denen die Cuminsäure ebenfalls zugezählt werden darf) kennen, deren Paarlinge die Radikale eben so vieler Cyanverbindungen bilden, und sowohl von der Oxalsäure auf das Cyan, wie vom letzteren auf jene übertragen werden können :

---

*) Dumas, welcher kürzlich in Verbindung mit Malaguti und Leblanc dieses Feld zu bearbeiten angefangen hat, zeigt in den letzten Heften der Comptes rendus (Tom. XXV, pag. 383 und 656) an, dafs er essigsaures Ammoniak durch concentrirte Phosphorsäure in Wasser und Cyanmethyl zerlegt habe.

**) Annalen der Chemie Bd. LIX, S. 16.

Ameisensäure	$H\ .\ C_2\ O_3$	$H\ Cy$ Cyanwasserstoffsäure
Essigsäure	$C_2\ H_3\ .\ C_2\ O_3$	$C_2\ H_3\ Cy$ Cyanmethyl
Metacetons.	$C_4\ H_5\ .\ C_2\ O_3$	$C_4\ H_5\ Cy$ Cyanäthyl
Buttersäure	$C_6\ H_7\ .\ C_2\ O_3$	$C_6\ H_7\ Cy$ (Butyronitril) *)
Valerians.	$C_8\ H_9\ .\ C_2\ O_3$	$C_8\ H_9\ Cy$ (Valeronitril)
Capronsäure	$C_{10}\ H_{11}\ .\ C_2\ O_3$	$C_{10}\ H_{11}\ Cy$ Cyanamyl
Benzoësäure	$C_{12}\ H_5\ .\ C_2\ O_3$	$C_{12}\ H_5\ Cy$ (Benzoënitril)
Cuminsäure	$C_{18}\ H_{11}\ .\ C_2\ O_3$	$C_{18}\ H_{11}\ Cy$ (Cumonitril).

Wir haben nicht versucht, ein Cetylcyanür darzustellen, um sein Verhalten gegen Alkalien zu studiren; es dürfte aber nicht zu bezweifeln seyn, dafs es sich eben sowohl aus dem Cetyloxydhydrat analog dem Cyanäthyl, wie durch Wasserentziehung aus margarinsaurem Ammoniak gewinnen läfst,

$$NH_4\,O + \underbrace{C_{32}\ H_{33}\,.\,C_2\ O_3}_{\text{Margarinsäure.}} = \underbrace{C_{32}\ H_{33}\ Cy}_{\text{Cyancethyl}} + 4\ HO$$

und dafs es in Berührung mit Kalihydrat in Ammoniak und Margarinsäure zersetzt wird.

Zur ferneren Begründung unserer Ansicht über die Constitution der Nitrile dürfte noch der Umstand beitragen, dafs der Siedepunkt des Valeronitrils, welches sich vom Cyanamyl durch den Mindergehalt von $C_2\ H_2$ unterscheidet, um 21° C. tiefer liegt, als der des Cyanamyls, was mit der berechneten Siedepunktsdifferenz = 19° C. nach Kopp nahe übereinstimmt, und dafs ferner dieselbe Siedepunktsdifferenz von beiläufig 50° C., wodurch die Cyanüre des Aethyls und Amyls von deren gepaarten Oxalsäuren, d. h. von dem Metacetonsäurehydrat und Capronsäurehydrat sich unterscheiden, sich auch zwischen dem Cyanphenyl und der Benzoësäure findet, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

---

*) In Ermangelung geeigneter Namen für die Radikale $C_6\ H_7$, $C_8\ H_9$, $C_{12}\ H_5$ und $C_{18}\ H_{11}$ behalten wir vorläufig die frühere Bezeichnung bei.

		Siedepunkt.	Differenz.
Metacetonsäurehydrat	$HO + C_4\ H_5\ .\ C_2\ O_3$	137°	49°
Cyanäthyl . . .	$C_4\ H_5\ Cy$	88°	
Valeriansäurehydrat .	$HO + C_8\ H_9\ .\ C_2\ O_3$	175°	50°
Valeronitril . .	$C_8\ H_9\ Cy$	125°	
Capronsäurehydrat .	$HO + C_{10}\ H_{11}\ .\ C_2\ O_3$	194°	48°
Cyanamyl . . .	$C_{10}\ H_{11}\ Cy$	146°	
Benzoësäurehydrat .	$HO + C_{12}\ H_5\ .\ C_2\ O_3$	239°	48°
Cyanphenyl . . .	$C_{12}\ H_5\ Cy$	191°	

Wenn es einer fernern Begründung der Hypothese bedarf, dafs die Säuren der Reihe $(C_2\ H_2)_n\ O_4$ die Aetherradikale theils bekannter, theils noch unbekannter Alkohole als Paarlinge enthalten, so möchte wohl keine Thatsache geeigneter seyn, diese Frage zur Entscheidung zu bringen, als die unmittelbare Abscheidung der Radikale aus jenen Säuren. Wir glauben daher nicht unerwähnt lassen zu dürfen, dafs es dem Einen von uns im Verlaufe einer umfassenden Untersuchung über die Zersetzungen, welche eine Reihe organischer Verbindungen, namentlich obige Säuren, durch den galvanischen Strom erleiden, geglückt ist, unter Andern das Valyl $= C_8\ H_9$ und Methyl $= C_2\ H_3$ aus der Valeriansäure und Essigsäure zu isoliren *).

Beide Körper, ersteres eine bei 108° C. siedende Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem Geruch, letzteres ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol wenig lösliches Gas, sind übrigens weit entfernt, zu den elektronegativen Elementen, wie man vorauszusetzen geneigt ist, energische Verwandtschaften zu äufsern. Wenn sie mit irgend einem einfachen Metalle ver-

*) Die speciellen Resultate jener Untersuchung sollen später in einer besondern Abhandlung ausführlich mitgetheilt werden.

H. Kolbe.

gleichbar sind, so ist es der Wasserstoff, dem sie sich anschliefsen.

Wir können nicht unterlassen, noch auf eine aus dem Obigen sich herleitende Schlufsfolgerung hinzudeuten, nämlich auf die Möglichkeit, vermittelst der Nitrile die der Metacetonsäure, Buttersäure u. s. w. zugehörenden noch unbekannten Alkohole darzustellen, vorausgesetzt, dafs aus dem Cyanäthyl oder Cyanamyl sich wieder Alkohol und Amyloxydhydrat gewinnen lassen. Die Beantwortung dieser Frage dürfte ein nicht undankbarer Gegenstand für eine besondere Untersuchung seyn.

Die vorstehenden Resultate führen zu einer grofsen Vereinfachung unserer Hypothesen über die organischen Radikale, in so fern sie uns der Nothwendigkeit überheben, in jeder einem Alkohol zugehörigen Säure ein besonderes Radikal anzunehmen. Anderseits ist nicht zu verkennen, welche bedeutende Erweiterung unserer Begriffe von den Functionen der organischen Radikale sie zur Folge haben. Denn darin, dafs das Methyl, Aethyl und Amyl, welche sich gleich den elektropositiven unorganischen Elementen mit den negativen nicht metallischen Körpern zu Oxyden, Sulfiden, Haloidsalzen vereinigen, auch mit Oxalsäure, Unterschwefelsäure und andern selbst neutralen Körpern gepaarte Verbindungen erzeugen, beurkundet sich eine Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften, welche den einfachen unorganischen Radikalen völlig fremd ist.

Die Natur, welche die mannichfaltigen und zahllosen Producte des vegetabilischen und animalischen Lebens allein durch bewundernswürdige Combination der wenigen Elemente, worüber sie zu disponiren hat, hervorbringt, bedient sich vielleicht auch jener Vielseitigkeit der Eigenschaften der zusammengesetzten Radikale zur Erreichung ihrer grofsartigen Zwecke. Spätere Versuche müssen entscheiden, ob und wie weit diese Ansicht

sich auf die in der Natur allgemeiner verbreiteten Verbindungen anwenden läfst.

Das Cyanmethyl, Cyanäthyl und Cyanamyl, deren wir uns zu den nachfolgenden Versuchen bedienten, sind durch trockne Destillation eines innigen Gemenges gleicher Atomgewichte von Cyankalium und des betreffenden ätherschwefelsauren Kalis erhalten. Holzgeist, Alkohol, Amyloxydhydrat (Siedepunkt 132°) wurden ein Jedes mit zwei Atomgewichtsmengen Schwefelsäure vermischt, die saure Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gefällt. Die so erhaltenen Lösungen der Kalisalze können, wenn sie einen kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Kali enthalten, rasch eingedampft und sogar bis zum Kochen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Das bei der Destillation des trocknen schwefelsauren Methyloxyd-Kalis mit Cyankalium übergehende Cyanmethyl enthält noch kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium beigemengt, dem es ohne Zweifel seine im hohen Grade giftigen Eigenschaften verdankt. Der gröfste Theil des Cyanmethyls befindet sich in dem gleichzeitig übergehenden Wasser aufgelöst.

Auf Zusatz von geschmolzenem Chlorkalium erhält man eine sich bräunende zähe Masse, von der beim gelinden Erwärmen Cyanmethyl als eine leichte klare Flüssigkeit abdestillirt. Sie besitzt einen penetranten, betäubenden, an den der faulenden Fische erinnernden Geruch. Nach längerem Stehen fängt sie an sich zu bräunen, was offenbar von einer nicht unbedeutenden Beimengung von Blausäure herrührt. Da uns nur eine geringe Menge davon zu Gebote stand, so haben wir darauf verzichten müssen, es im reinen Zustande darzustellen. Jene Verunreinigung war indessen für unsere Zwecke bedeutungslos, da es sich allein um die Nachweisung der Essigsäure handelte,

die sich der Voraussetzung zu Folge durch Einwirkung von Kali daraus erzeugen mufste.

Um die siedende Kalilauge auf das flüchtige Cyanmethyl hinreichend lange einwirken zu lassen, ohne durch Verdunstung desselben einen Verlust zu erleiden, bedienten wir uns in allen diesen Fällen eines Apparats, welcher sich noch zu vielen andern Zwecken eignen dürfte. Diese einfache Vorrichtung besteht aus einem kleinen Liebig'schen Kühlapparat, dessen durchgehende Glasröhre am untern Ende unter einem stumpfen Winkel vertikal abwärts gebogen ist. Eine Digerirflasche mit etwas weitem Halse, in welchen die umgebogene Glasröhre des Kühlapparates pafst, und die durch einen Kork oder einen auswärts umgelegten Cautschukstreifen damit verbunden ist, dient zur Aufnahme der Körper, die man in höherer Temperatur auf einander wirken lassen will. Im oberen Theile der geneigten, mit dem Kühlgefäfs umgebenen Röhre werden alsdann die unten abdestillirenden flüchtigen Verbindungen condensirt, und fliefsen daraus immer wieder auf die heifse zersetzende Flüssigkeit in die Digerirflasche zurück.

Nachdem wir auf diese Weise mehrere Gramme Cyanmethyl eine viertel Stunde lang mit einer kochenden, mäfsig concentrirten Auflösung von Kalihydrat in Wasser behandelt hatten, wobei sich eine bedeutende Menge Ammoniakgas entwickelte, war der gröfste Theil desselben zersetzt. Die Kalilauge wurde alsdann nahe zur Trockne abgedampft, der geruchlose Rückstand im Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Das stark saure Destillat, mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt und zum Kochen erhitzt, wobei die von der Zersetzung der Blausäure herrührende Ameisensäure zerstört wurde, gab nach dem Filtriren eine klare Lösung, woraus sich beim Erkalten Krystalle von essigsaurem Silber in Menge absetzten. Ein anderer Theil jenes Destillats mit Kali neutralisirt und zur Trockne verdampft, entwickelte beim Erhitzen mit arseniger

Säure im hohen Grade den penetranten Geruch des Kakodyloxyds.

0,4108 Grm. jenes Silbersalzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2133 Grm. Kohlensäure und 0,0653 Grm. Wasser.

0,360 Grm. gaben beim Erhitzen 0,232 Grm. metallisches Silber.

	berechnet *)	gefunden
C_4	14,37	14,16
H_3	1,80	1,77
O_4	19,23	19,67
Ag	64,60	64,40
	100,00	100,00.

Das *Cyanäthyl*, welches wir nach Pelouze's Verfahren durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium in grofser Menge darstellten, wurde zur Abscheidung der beigemengten Ammoniaksalze wiederholt mit Wasser geschüttelt und der im Wasser aufgelöste Theil durch Kochsalz ausgeschieden. Zuletzt über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, bildet es ein leicht flüssiges auf Wasser schwimmendes Liquidum von 0,7889 specifischen Gewicht bei 12,6° C., welches bei 88° C. (nach Pelouze bei 82° C.) siedet. Es besitzt einen charakteristischen durchdringenden Geruch, ohne jedoch, auch wenn es in ziemlicher Menge eingeathmet wird, der Gesundheit nachtheilig zu seyn und Beschwerden zu verursachen. Einige Tropfen davon in ein Glas Wasser geschüttet, worin sich ein kleiner Fisch befand, verursachten bei ihm nach einiger Zeit Betäubung, ohne ihn zu tödten. In reinem Wasser fing er bald wieder an, sich munter zu bewegen.

*) C = 75,0. H = 12,5.

Das Cyanäthyl ist im Widerspruch mit **Pelouze's** Angaben ziemlich löslich in Wasser, kann aber daraus durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorcalcium gröfstentheils wieder abgeschieden werden.

Um gewifs zu seyn, dafs wir eine reine Substanz unter Händen hatten, haben wir es analysirt.

0,1375 Grm. gaben 0,3295 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

0,219 Grm. gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden	
C_6	65,45	65,36	65,19
H_5	9,09	9,37	9,46
N	25,46	„	„
	100,00.		

Das specifische Gewicht seines Dampfes fanden wir in zwei Versuchen gleich 1,9333 und 1,923, was mit dem berechneten = 1,9288 nahe übereinstimmt.

Diese Substanz auf die beim Cyanmethyl angegebene Weise mit kochender wässriger Kalilauge behandelt, gab unter Ammoniakentwickelung eine Salzmasse, welche darauf mit Schwefelsäure destillirt, eine reichliche Menge wasserhaltiger Metacetonsäure lieferte. Wir haben durch Neutralisation ihrer sauren Lösung mit den kohlensauren Basen das Baryt-, Blei- und Silbersalz dargestellt und der Analyse unterworfen.

Das Barytsalz krystallisirt schwierig. Die Auflösung zur Trockne verdampft und bei 100° C. getrocknet, gab folgende Zahlen :

0,258 Grm. gaben 0,211 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,339 Grm. mit chlorsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,311 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

Diefs entspricht der Zusammensetzung :

$$BaO, C_6 H_5 O_3 \text{ oder } BaO, C_4 H_5 . C_2 O_3.$$

	berechnet	gefunden
C_6	25,46	24,98
H_5	3,53	3,79
O_3	16,99	»
BaO	54,02	53,65
	100,00.	

Das Silbersalz, welches sich beim Erkalten der gesättigten, heifs filtrirten Lösung in kleinen Krystallblättchen absetzt, wird im trocknen Zustande, wie in Auflösung, am Licht und bei 100° C. geschwärzt. Es ist im Wasser weniger löslich als das essigsaure Salz. Die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben folgende Zahlen :

0,211 Grm. gaben 0153 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

0,6235 Grm. gaben 0,4505 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

0,167 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,100 Grm. metallisches Silber.

0,150 Grm. gaben 0,090 Grm. metallisches Silber.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_6	19,90	19,86	19,70
H_5	2,76	2,60	2,77
O_3	13,27	»	»
AgO	64,07	64,28	64,30
	100,00.		

Das metacetonsaure Bleioxyd besitzt den süssen Geschmack des essigsauren Salzes, doch gelang es nicht, es zum Krystallisiren zu bringen. Es trocknet vielmehr zu einer zähen gummiähnlichen Masse ein. 0,446 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten beim Glühen 0,282 Grm.

Bleioxyd und 0,021 Grm metallisches Blei. Diefs entspricht 63,40 pC. Bleioxyd. Die Formel : $PbO + C_4 H_5 . C_2 O_3$ verlangt 63,19 pC. Bleioxyd.

Eben so wie die Alkalien verhält sich kochende verdünnte Schwefelsäure gegen das Cyanäthyl, indem sich schwefelsaures Ammoniak und Metacetonsäure bilden. Zu der bei der obigen Analyse des metacetonsauren Silbers unter II. aufgeführten Silberbestimmung hat ein Salz gedient, dessen Säure auf diese Weise bereitet war.

Das *Cyanamyl* auf die angegebene Weise dargestellt, bildet, nachdem es einige Male mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt ist, ein dünnflüssiges Liquidum von 0,8061 specifischem Gewichte bei 20° C. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht so unangenehmen Geruch wie das Cyanäthyl und ist auch weniger als dieses im Wasser löslich, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Sein Siedepunkt ist constant bei 146° C.

Seine Dampfdichte ist aus folgenden Daten berechnet :

Angewandte Substanz	0,1752 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	68,5 CbC.
Barometerstand	751,3mm
Abzuziehende Quecksilbersäule bei 160° C.	59,6mm
Drückende Oelsäule	245mm
Temperatur	160° C.

Hiernach ist das specifische Gewicht seines Dampfes = 3,333, was mit dem berechneten = 3,351 gut übereinstimmt.

Die Analyse des Cyanamyls gab folgende Zahlen :

0,1575 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4295 Grm. Kohlensäure und 0,1655 Grm. Wasser.

Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
C_{12}	74,34	74,37
H_{11}	11,34	11,67
N	14,32	„
	100,00.	

Wir haben uns zur Darstellung der Capronsäure aus dem Cyanamyl einer alkoholischen Auflösung von Kali bedient, welche viel schneller einwirkt, als die wässerige Kalilauge.

Nach beendeter Zersetzung wurde die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols nahe zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Capronsäure auf der Oberfläche der sauren Flüssigkeit mit ihrem eigenthümlichen Geruch abschied.

Durch Destillation gereinigt bildet sie ein in Wasser wenig lösliches farbloses Liquidum mit den bekannten Eigenschaften.

Die mit vielem Wasser vermischte Säure wurde zunächst durch Kochen mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt in das Barytsalz verwandelt, dieses mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der unvollkommen ausgewaschene Niederschlag von capronsaurem Silberoxyd mit einer grofsen Menge Wasser zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten der filtrirten klaren Lösung krystallisirt dies gegen Licht und Wärme wenig empfindliche Salz in prachtvollen grofsen Krystallblättchen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle führte zu folgenden Resultaten:

0,5267 Grm. gaben 0,618 Grm. Kohlensäure und 0,234 Grm. Wasser.

0,429 Grm. hinterliefsen 0,209 Grm. Silber.

0,301 Grm. gaben mit Salzsäure gefällt 0,397 Grm. Chlorsilber.

Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden	
C_{12}	32,3	32,0	„
H_{11}	4,9	4,9	„
O_3	10,8	„	„
AgO	52,3	52,3	52,0
	100,0.		

Das Barytsalz bei 100° C. getrocknet lieferte 41,2 pC. Baryt; nämlich 0,7045 Grm. gaben 0,4425 Grm. schwefelsauren Baryt. Die Formel : $BaO + C_{10} H_{11} . C_2 O_3$ erfordert 41,7 pC. Baryt.

Ueber phosphorsaure Salze;

von *Th. Fleitmann* und *W. Henneberg.*

Es giebt wohl unter allen Mineralsäuren keine einzige, welche in ihren Salzen gröfsere Anomalien darbietet, als die Metaphosphorsäure und defshalb die Aufmerksamkeit mehr fesselt.

Wenn man das phosphorsaure Natronammoniak einer allmälig steigenden Hitze aussetzt, so entweicht Ammoniak und Wasser und es bleibt bei einem gewissen Punkte eine trockene weifse Salzmasse von stark saurer Reaction, die sich in Wasser vollkommen löst. Mit steigender Temperatur verschwindet der Wassergehalt und damit zugleich die Reaction auf Pflanzenfarben völlig. In diesem Zustande mit Wasser übergossen, theilt sich die Masse in einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Theil. Läfst man auf dieses Product die Glühhitze einwirken, so schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei raschem

Erkalten zu einem durchsichtigen, farblosen, vollkommen amorphen Glase erstarrt und Lackmus höchst schwach röthet. Diese geschmolzene Masse ist von Graham mit dem Namen metaphosphorsaures Natron beiegt worden.

Nach demselben (Pogg. Annalen Bd. XXXII, S. 56 ff.) existiren drei Modificationen des metaphosphorsauren Natrons, das eben erwähnte geschmolzene Salz und die beiden andern, welche vor demselben nach gänzlicher Austreibung des Wassers aus dem mikrokosmischen Salze entstehen.

Das glasartige metaphosphorsaure Natron zerfliefst an der Luft. Die in demselben enthaltene Säure bildet mit Kalk, Baryt und Magnesia Verbindungen von Terpentinconsistenz; das weifse pulverige Silbersalz löst sich im Ueberschufs von metaphosphorsaurem Natron. Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze können sämmtlich durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mit den Salzen der correspondirenden Basen erhalten werden.

Die Verbindungen der in dem unlöslichen Natronsalze enthaltenen Modification der Metaphosphorsäure sind in der neueren Zeit von Maddrell einer genauen Untersuchung unterworfen worden (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LXI. S. 53). Die Verbindungen dieser Säure mit den Basen zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser aus, selbst das Natron und Kalisalz stellen weifse erdige Pulver dar, welche nur von verdünnten oder concentrirten Säuren aufgenommen werden und frei von Wasser sind. Sie werden gewonnen, indem man Lösungen der entsprechenden Metalloxyde mit verdünnter Phosphorsäure mischt, abdampft und über 316° C. erhitzt, wobei sie sich pulverig abscheiden.

Die Formel aller von Maddrell untersuchten Salze ist: $MO + PO_5$ (PO_5 bedeutet ein Atom Phosphorsäure, MO ein Aequivalent Basis, KO, NaO u. s. w.). Das Magnesiasalz bildet mit dem Natronsalz eine Doppelverbindung, in welcher 3 Atome metaphosphorsaure Bittererde auf 1 Atom metaphosphorsaures

Natron enthalten ist; mit einer gleichen Menge Natronsalz gehen 6 Atome Nickel- und Kobaltsalz eine Verbindung ein.

Es kann kaum eine gröfsere Verschiedenheit zwischen den gleichen Salzen der unähnlichsten Säuren existiren als die, welche das metaphosphorsaure Natron von Maddrell und das, welches Graham mit demselben Namen belegt, zeigen. Das eine Salz ist in Wasser ganz unlöslich, das andere nicht allein sehr leicht löslich, sondern es zerfliefst in feuchter Luft.

Worin ist der Grund dieser Verschiedenheiten zu suchen? Beide Salze enthalten gleich viel Phosphor, Sauerstoff und Natron und da in der Basis eine besondere Anordnung der Atome nicht gesucht werden kann, so mufs die Abweichung des Verhaltens in der Metamorphorsäure selbst liegen.

Die folgende Untersuchung, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig unternommen wurde, möchte als ein Beitrag zur Lösung dieser Frage dienen; sie scheint darauf hinzudeuten, dafs die Abweichungen in dem Verhalten dieser Salze einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden müssen, wie die der verschiedenen cyansauren Salze.

Der Ausgangspunkt unserer Versuche ist die oben erwähnte neutrale lösliche Verbindung, welche gleichzeitig mit dem Maddrell'schen Salze aus dem mikrokosmischen Salze gewonnen wird. Es ist angeführt, dafs die anfangs gebildeten sauren Producte, welche mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag gaben, das pyrophosphorsaure Natron (Graham), bei steigender Temperatur ihren Wassergehalt und die Reaction auf Pflanzenfarben vollkommen verlieren. Wurde ein Schmelzen der Masse sorgfältig vermieden, so hat man eine Mischung zweier Natronsalze, von denen sich das eine leicht in Wasser löst. Die relative Menge dieser beiden Salze ist sehr verschieden.

Um die Einmischung der unlöslichen Natronverbindung möglichst zu verhüten, ist eine gleichförmige und langsame Erhitzung erforderlich. Sie gelingt am besten, wenn man die

Masse, während sie noch stark sauer reagirt, vom Feuer nimmt, pulverisirt und dann unter fleifsigem Umrühren weiter erhitzt, wobei ein Zusammenbacken derselben vermieden werden mufs. Man unterbricht die Operation, wenn die Salzmasse noch eben sauer reagirt. Wir werden weiter unten eine andere Darstellungsmethode beschreiben, bei welcher der Verlust durch die Bildung des unlöslichen Salzes nicht Statt findet.

Die obige Salzmasse wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation verdunsten gelassen. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn die Lösung in flachen Gefäfsen, Glastellern z. B., bei einer Temperatur von etwa 30° C. der Luft dargeboten wird. In tiefen Gefäfsen bilden sich an der Oberfläche Krystallkrusten, welche bald zu Boden sinken und so die Ausbildung schöner Krystalle verhindern. Aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt das Salz nicht beim Erkalten.

Natronsalz.

Auf angegebene Weise dargestellt ist es schon nach der ersten Krystallisation als rein zu betrachten. Es krystallisirt nach den Messungen des Hrn. Prof. Kopp in Formen des triklinometrischen Systems als schiefes rhombisches Prisma mit folgenden Winkeln:

a : b = 120°
a : c = 73°30′
b : c = 84°30′

die Messungen liefsen sich nur approximativ anstellen.

Das Salz löst sich in 4,5 Theilen kalten Wassers und besitzt einen kühlenden, rein salzigen Geschmack, das glasartige metaphosphorsaure Natron schmeckt bekanntlich fade. Er erhält sich in kalter wässeriger Lösung sehr lange ohne Zersetzung. Beim Kochen zeigt sich nach einiger Zeit eine saure Reaction,

ist diese einmal eingetreten, so geht die weitere Zersetzung rascher vor sich. Salpetersaures Silberoxyd bringt dann einen weifsen Niederschlag hervor, der jedoch auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak gelb wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich, schwer löslich selbst in sehr verdünntem Weingeist. Letzteres giebt ein Mittel an die Hand, um dasselbe auch aus sehr verdünnten Lösungen schön krystallisirt zu erhalten.

Die vollständige Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt. Das krystallisirte Salz wurde geschmolzen und zur Ueberführung in gewöhnlich phosphorsaures Salz mit Salzsäure einige Zeit gekocht. Die Phosphorsäure fällten wir durch ein Magnesiasalz und erhielten, besonders bei Anwendung von Chlor-Ammonium-Magnesium, die phosphorsaure Ammoniakmagnesia stets vollkommen krystallinisch (siehe dagegen Pogg. Annalen 1848 1. Heft). Nachdem durch Eindampfen des Filtrats und Glühen der Salmiak entfernt war, wurde die überschüssige Bittererde durch Baryt, oder im Falle sie in einer Chlorverbindung vorhanden war, bequemer durch Quecksilberoxyd abgeschieden und das Alkali als Chlormetall bestimmt. Die Berthier'sche Methode, welche wegen der Alkalibestimmung einfacher gewesen wäre, gab uns hier sehr ungenaue Resultate. Die Analysen sind nach Marchand's Tabellen berechnet.

1) 0,365 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,399 Grm. 2 MgO, PO_5.

2) 1,1185 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,290 Grm. und gaben 0,9025 Grm. 2 MgO, PO_5 und 0,4735 Grm. NaCl.

3) 0,492 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,127 Grm.

4) 0,7035 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Schmelzen 0,1835 Grm.

		berechnet		gefunden I.
wasserfrei	NaO	31	30,10	„
	PO_5	72	69,90	70,18
		103	100,00	

wasserhaltig

			II.	III.	IV.
NaO	31	22,30	22,43	„	„
PO_5	72	51,80	51,80	„	„
4 Aq	56	25,90	25,92	25,81	26,08
	139	100,00	100,15.		

Das Salz schmilzt nicht in seinem Krystallwasser. Ueber Schwefelsäure und im Wasserbade verliert es den gröfsten Theil seines Krystallwassers.

1) 1,047 Grm. verloren neben Schwefelsäure 0,258 Grm. und im Wasserbade nur noch 0,0025 Grm.

2) 1,2375 Grm. verloren im Wasserbade 0,3835 Grm.

3) 0,787 Grm. bei 100° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,013 Grm. (ad 1)

4) 1,153 Grm. bei 100° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,0175 Grm. (ad 2).

Auf diese Zahlen pafst nur die Formel :

$$3\ (NaO,\ PO_5) + \tfrac{1}{2}\ HO + 11\tfrac{1}{2}\ aq.$$

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
11½ Aq.	24,82	24,63	24,94	„	„
½ HO	1,08	„	„	1,24	1,12

3 und 4 sind auf das wasserhaltige Salz natürlich reducirt.

Die Reactionen der Säure und des Natronsalzes ergeben sich aus den unten beschriebenen Verbindungen. Sie giebt mit allen stärkern Basen, mit den alkalischen Erden und den Metalloxyden der Magnesiareihe einfache Salze und Doppelverbindungen mit Natron, die sämmtlich in Wasser löslich sind.

Silbersalz.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge salpetersaurem Silberoxyd und setzt die, wo nöthig, filtrirte Lösung ruhig bei Seite. Die Krystallisation beginnt bald und dauert 2—3 Tage. Man erhält, besonders bei Ueberschufs von Natronsalz, schöne durchsichtige Krystalle, welche dem monoklinometrischen Systeme anzugehören scheinen, leider war eine Messung nicht möglich. Die vorwaltenden prismatischen Flächen correspondiren nach dieser Annahme denen des Bleizuckers und erhielten demzufolge die Zeichen $\infty P \,.\, \infty P \infty$ und o P. Aufserdem treten die Combinationen $\pm$ P und eine Abstumpfung der Octaëderkanten untergeordnet auf; das Salz löst sich in 60 Theilen kalten Wassers.

Die geschmolzene Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1) 0,7875 Grm. gaben 0,5915 Grm. Chlorsilber.
2) 0,5375 Grm. gaben 0,402 Grm. Chlorsilber.
3) 0,4980 Grm. gaben 0,373 Grm. Chlorsilber.
4) 2,048 Grm. gaben 1,5495 Grm. Chlorsilber.
5) 0,9098 Grm. gaben 0,681 Grm. Chlorsilber und 0,5525 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
AgO	116	61,70	60,71	60,45	60,56	61,12	60,52
PO_5	72	38,30	»	»	»	»	38,99
	188	100,00					99,51.

Wir untersuchten das Silbersalz, ehe wir die grofse Neigung der Säure zu Doppelverbindungen kannten und wufsten defshalb den Ausfall an Silberoxyd nicht zu erklären. Später wurde dasselbe auf einen Natrongehalt geprüft und in dem Salze, dessen Silbergehalt unter No. 4 zu 61,12 pC. angegeben ist,

0,26 pC. Natron gefunden (2,048 Grm. gaben 0,010 Grm. NaCl). Diesem entsprechen 0,86 pC. NaO, PO_5, während 61,12 pC. AgO = 99,05 pC. AgO PO_5, also die Zusammensetzung hiernach :

AgO, PO_5	99,05
NaO, PO_5	0,86
	99,91.

Durch einen grofsen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd wird sich diese Einmischung von Natronsalz, jedoch auf Kosten der Schönheit und Gröfse der Krystalle, ganz vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum bringen lassen.

Das krystallisirte Silbersalz enthält auf drei Atome metaphosphorsaures Silberoxyd zwei Aequivalente Wasser, die beim Erhitzen und Schmelzen unter Aufblahen entweichen.

1) 0,382 Grm. verloren beim Schmelzen 0,0125 Grm.
2) 0,514 Grm. verloren 0,016 Grm.
3) 2,232 Grm. verloren 0,0635 Grm.
4) 0,9855 Grm. gaben 0,7145 Grm. Chlorsilber und 0,5865 Grm. 2 MgO, PO_5.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
3 AgO	348	59,80	„	„	„	58,62
3 PO_5	216	37,11	„	„	„	38,21
2 HO	18	3,09	3,14	3,11	3,02	3,17
	582	100,00				100,00.

Das Silbersalz verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht, beim Erhitzen im Wasserbade erhielten wir keine übereinstimmende Zahlen. Diese Abweichungen erklären sich durch eine Zersetzung, die das Salz erleidet. Nachdem es nämlich ungefähr die Hälfte seines Wassergehalts abgegeben hat, nimmt es eine saure Reaction an, wird weich und zieht an die Luft gebracht über 3 Procent Wasser an, die es bei 100° nicht

wieder abgiebt. Es scheint demnach in das gewöhnliche metaphosphorsaure Silberoxyd überzugehen, welches nach einem Versuche, bei 100° getrocknet 4,41 pC. Wasser enthält, entsprechend einem Aequivalent (4,56 pC.).

Auffallend ist die grofse Beständigkeit des Salzes in kalter Lösung. Man kann es aus einer stark salpetersauren Flüssigkeit krystallisirt erhalten.

Bleisalz.

Es wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie das Silbersalz, und die Krystalle desselben sehen denen des Silbersalzes sehr ähnlich, sie erreichten jedoch niemals eine gleiche Gröfse. Die Löslichkeit im Wasser ist dem entsprechend etwas geringer.

Das Salz enthielt im krystallisirten Zustande 1 Aequivalent Wasser, welches beim Erhitzen unter Aufblähen davon geht.

1) 0,971 Grm. lufttrockene Krystalle gaben 0,766 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,557 Grm. 2 MgO, PO_5.
2) 0,9755 Grm. verloren beim Glühen 0,0475 Grm.
3) 1,0965 Grm. verloren 0,0555 Grm.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
PbO	111,6	57,92	58,10	"	"
PO_5	72	37,40	36,83	"	"
HO	9	4,68	5,07	4,86	5,07
	192,6	100,00	100,00.		

Bei diesem Bleisalz haben wir verschiedene Male einen Gehalt an Salpetersäure bemerkt, der den Ueberschufs des Glühverlustes in den Analysen bewirkt. Obgleich er nach den mitgetheilten Zahlen nur unbedeutend seyn kann, so liefs er sich doch selbst durch den Geruch beim Erhitzen der Verbindung in einem Röhrchen, neben der sauren Reaction der Dämpfe wahrnehmen.

Das salpetersaure Bleioxyd läfst sich durch kein anderes Bleisalz ersetzen. Essigsaures Bleioxyd giebt mit dem Natronsalz eine basische Verbindung, wobei die Flüssigkeit saure Reaction annimmt und Chlorblei ist zu schwer löslich.

Barytsalze.

Je nachdem in einer wässrigen Mischung von Chlorbarium und Natronsalz das eine oder das andere überwiegend ist, bekommt man das reine Barytsalz oder ein Doppelsalz, in welchem 2 Aequivalente Baryt auf 1 Aequivalent Natron enthalten sind.

a. Reines *Barytsalz.*

Man nimmt auf 1 Theil Natronsalz 2—3 Theile Chlorbarium, löst das Natronsalz in 10—15 Theilen Wasser und fügt hierzu die beinahe gesättigte Lösung des Chlorbariums, filtrirt von dem etwa gebildeten Niederschlage und läfst die Mischung ruhig stehen. Die Krystallisation beginnt bald und liefert schöne Krystalle, schiefe rhombische Prismen. Es enthielt im lufttrocknen Zustande auf 1 BaO, PO_5 zwei Aequivalente Wasser. Im Wasserbade verliert es $^1/_3$ seines Wassergehalts, der übrige wird erst in höherer Temperatur unter Aufblähen der Masse entlassen. Es schmilzt nicht in der Rothglühhitze und wird dabei in Säuren unlöslich, was für die Analyse beachtenswerth.

1) 0,7735 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,614 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,445 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3535 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 1,242 Grm. gaben 0,937 Grm. 2 MgO, PO_5.

4) 1,126 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,122 Grm.

5) 0,519 Grm. verloren beim Glühen 0,0575 Grm.

6) 1,31 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Wasserbade 0,0555 Grm. und beim Glühen 0,0885 Grm.

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
wasserfrei	BaO	76,6	51,55	52,15	52,19	„
	PO_5	72	48,45	„	„	48,43
		148,6	100,00			

wasserhaltig

		IV.	V.	VI.
3 BaO	45,98	„	„	„
3 PO_5	43,22	„	„	„
2 HO	3,60	10,83	11,07	4,12
4 HO	7,20	„	„	6,76
	100,00.			

Bei längerem Erhitzen im Wasserbade nimmt es gleich den übrigen Salzen eine saure Reaction an.

b. *Barytnatronsalz.* Zur Darstellung desselben wendet man ein umgekehrtes Verhältnifs der Materialien, wie bei der vorigen Verbindung an. Es krystallisirt in schönen sternförmigen Gruppen und ist im Wasser weit löslicher als das reine Barytsalz.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten auf die Verbindung $2\,NaO,\ BaO + 3\,PO_5$ 8 Aequivalente Wasser. Im Wasserbade entweichen hiervon 5 Aequivalente; die übrigen 3 Aquivalente verliert es bei stärkerem Erhitzen, ohne sich aufzublähen. Die geschmolzene Masse löst sich mit Leichtigkeit in Säuren, während sie schwach geglüht, ungeschmolzen, darin unlöslich ist.

1) 0,8497 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,1215 Grm. Chlornatrium.

2) 0,502 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,296 Grm. $BaO,\ SO_3$ und 0,4225 Grm. $2\,MgO,\ PO_5$.

3) 1,072 Grm. gaben 0,6325 Grm. $BaO\ SO_3$.

4) 1,033 Grm. lufttrockener Krystalle verloren beim Schmelzen 0,160 Grm.

5) 0,798 Grm. gaben 0,122 Grm. Wasser.

6) 1,1505 Grm. verloren im Wasserbade 0,1135 Grm. und 0,892 Grm. dieses bei 100° Salzes beim Schmelzen 0,055 Grm.

		berechnet		gefunden I.	II.	III.
wasserfrei	2 BaO	153,2	38,28	»	38,74	38,76
	NaO	31	7,75	7,58	»	»
	3 PO_5	216	53,97	»	54,03	»
		400,2	100,00			

wasserhaltig

		IV.	V.	VI.
2 BaO	32,44	»	»	»
NaO	6,57	»	»	»
3 PO_5	45,64	»	»	»
5 HO	5,72	15,49 (5 HO + 3 HO)	15,29 (5 HO + 3 HO)	5,58
3 HO	9,53			9,86.
	100,00.			

Ein Versuch zur Darstellung eines Doppelsalzes, welches gleiche Aequivalente Baryt und Natron enthielte, durch Mischung von Chlorbarium und Natronsalz in den berechneten Verhältnissen lieferte das so eben beschriebene Salz. Ebenso gaben die vorläufigen Analysen des Kalk- und Zinkdoppelsalzes stets das Verhältnifs von 1 NaO auf 2 Aeq. der andern Basis. Die Kalk- und Strontianverbindung zeichnen sich durch schöne Krystallisation aus, während die Verbindungen der Magnesia, des Mangans, Zinks und Kobaltoxyduls weniger gut krystallisiren. Leider verhinderte Mangel an Zeit die genauere Untersuchung und Analyse aller dieser interessanten Salze.

Wir haben keins von den untersuchten Salzen im Wasserbade wasserfrei erhalten können. Dafs indefs das hier zurückbleibende Wasser nicht zur Constitution derselben nothwendig sey, wird durch die noch zu erwähnende vortheilhafte Darstellungsweise des krystallisirten Natronsalzes zur Evidenz bewiesen.

Es ist uns nämlich gelungen, das geschmolzene metaphosphorsaure Natron durch sehr langsame Abkühlung in das krystallinische Natronsalz zurückzuführen. Man erreicht diefs sehr leicht und einfach, indem man grofse Quantitäten des ersteren in einem Platintiegel, den man mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgiebt, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen erhitzt, nun die Masse sich selbst überlassen im Ofen ruhig erkalten läfst. Wir erhielten so eine schön krystallinische Substanz. Löst man sie in warmem Wasser, ohne einen bedeutenden Ueberschufs anzuwenden, so theilt sich die Flüssigkeit merkwürdiger Weise in zwei Schichten, deren gröfsere das krystallisirbare Salz enthält; die bei weitem geringere andere Schicht stellt ohne Zweifel eine Lösung des unveränderten metaphosphorsauren Natrons dar. Beim Schütteln trübt sich dieselbe milchig und scheidet sich in der Ruhe wieder in die beiden Schichten. Erst durch Zusatz von vielem Wasser findet eine klare Mischung Statt.

Die natürlichste Erklärung dieses Vorgangs scheint die zu seyn, dafs bei dem langsamen Erkalten die Temperatur, welche für die Erzielung des krystallisirbaren Salzes nothwendig ist, sich eine geraume Zeit erhalten kann. Dabei müfste jedoch, in Folge einer theilweisen beschleunigten Abkühlung, die erkaltete Masse neben dem unveränderten glasartigen metaphosphorsaurem Natron auch von dem unlöslichen Natronsalze eine entsprechende Menge liefern, dessen Bildungspunkt, wie bekannt, zwischen dem des krystallisirenden und amorphen der Temperatur nach mitten inne liegt. Wir haben indessen das Auftreten dieses unlöslichen Salzes nicht bemerken können.

Die oben beschriebene Methode ist besonders anwendbar, um das als Nebenproduct gewonnene unlösliche Natronsalz in die krystallisirende Verbindung umzuwandeln.

Den im Eingange angeführten beiden Varietäten der metaphosphorsauren Salze treten die krystallisirten Verbindungen, welche wir oben beschrieben haben, als eine dritte wohlcharakterisirte Modification zur Seite. Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit des Natronsalzes spricht sich in allen bisher untersuchten Verbindungen dieser Metaphosphorsäure aus; durch diese Eigenschaft und die hiermit gewissermafsen verknüpfte Löslichkeit unterscheiden sie sich von den Gliedern der zwei übrigen Salzreihen gemeinschaftlich.

In den wasserfreien Salzen auch dieser dritten Modification, finden wir das Verhältnifs von einem Atom Metalloxyd (MO) auf ein Atom Phosphorsäure durch die Analyse bestätigt. Die Untersuchung stellt jedoch als allgemeines Resultat zugleich heraus, dafs die krystallisirten Verbindungen eine gewisse Anzahl von Wasseratomen enthalten, was bei den Maddrell'schen Salzen entschieden nicht der Fall ist, während die terpentinartigen Salze Graham's in dieser Beziehung noch nicht untersucht sind und wahrscheinlich auch kaum belohnende Resultate liefern dürften. Dieser Wassergehalt nun erlaubt uns zuerst mit gröfster Wahrscheinlichkeit, ja Gewifsheit, einen Schlufs auf die rationelle Constitution der Verbindungen zu wagen. Wir finden hier nämlich Verhältnisse, welche bei der Annahme einer einbasischen Säure in diesen Salzen, nicht allein aller Analogie ermangeln, sondern auch gegen die allgemein angenommenen einfachen Verbindungsweisen verstofsen.

So krystallisirt das Silbersalz mit zwei Atomen Wasser auf drei Atome metaphosphorsaures Natron; das Barytsalz, bei 100° C getrocknet, enthält auf drei Atome metaphosphorsauren Baryt vier Atome Wasser. Das Natronsalz behält im Wasserbade eine bestimmte Quantität Wasser zurück, welche auf drei Atome metaphosphorsaures Natron durch ein halbes Aequivalent ausgedrückt wird. Es ist einleuchtend, dafs Formeln wie:

$AgO, PO_5 + {}^2/_3$ aq., $BaO, PO_5 + {}^4/_3$ aq.; $NaO, PO_5 + {}^1/_6$ aq. nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft unmöglich sind.

Werden wir schon hierdurch genöthigt, diese drei Atome Phosphorsäure und drei Atome Metalloxyd zu einem dreibasischen Salze zu vereinigen, so können wir von einer andern Seite durch diese Annahme allein nicht sowohl die Neigung zu Doppelverbindungen, als vielmehr das relative Verhältnifs der verschiedenen Basen in denselben erklären. In allen Doppelsalzen des Natrons, welche wir untersuchten sind mit einem Atom Natron zwei Atom der andern Basis vereinigt. Ein Barytdoppelsalz, welches Baryt und Natron zu gleichen Atomen enthielte, liefs sich nicht darstellen.

Durch diese Thatsachen geleitet recapituliren wir daher die Formeln der beschriebenen Verbindungen in folgender Weise:

Natronsalz:	$3\,NaO$,	$3\,PO_5 + {}^1/_2\,HO + 11^1/_2$ aq.
Silbersalz:	$3\,AgO$,	$3\,PO_5 + 2\,HO$
Bleisalz:	$3\,PbO$,	$3\,PO_5 + 3\,HO$
Barytsalz:	$3\,BaO$,	$3\,PO_5 + 4\,HO + 2$ aq.
Baryt-Natronsalz:	$2\,BaO\,NaO$,	$3\,PO_5 + 3\,HO + 5$ aq.

Wir denken uns den Complex von Atomen $3\,PO_5$ als eine wahre Verbindung von 3 Atomen Phosphor mit 15 Atomen Sauerstoff, mag sie nun als solche oder als dreibasische Phosphorsäure $3\,HO, PO_5$, gepaart mit 2 Atomen PO_5, darin enthalten seyn. Wenn ferner die abweichenden Eigenschaften der Metaphosphorsäuren eine strenge Scheidung derselben als durchaus verschiedene Säuren erzwingen, so ist klar, dafs dieselben nur durch die verschiedene Anzahl der zu einem Ganzen copulirten Atome PO_5 sich unterscheiden können. Auch die beiden übrigen Modificationen werden Verhältnisse zeigen, aus welchen sich diese Coefficienten der wasserfreien Verbindung PO_5 ableiten lassen, wenn diefs auch für jetzt noch nicht möglich ist.

Proust, der erste Beobachter des glasartigen metaphosphorsauren Natrons, spricht über dasselbe eine Ansicht aus, welche der so eben für die metaphosphorsauren Salze im Allgemeinen versuchten vollkommen gleich kommt. Nachdem er *) die künstliche Darstellung des mikrokosmischen Salzes aus gewöhnlich phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak beschrieben, bemerkt er, dafs bei der Destillation desselben, welche als Rückstand das Glas ergab, sich Ammoniak entwickele und fährt nun so fort: Ainsi, ce verre n'est autre chose actuellement, que le phosphate de soude uni à la portion d'acide, que le phosphate d'ammoniaque lui a laissée par sa décomposition; sans elle, en effet, il serait opaque, puisque c'est là le caractère de la masse vitreuse que fournit le phosphate de soude pur et simple.

Diese erste und natürlichste Annahme einer mehratomigen Phosphorsäure in den metaphosphorsauren Salzen, welche allein eine Erklärung ihrer sogenannten Modificationen möglich macht, wurde später von den meisten Chemikern wieder verlassen, nach dem Vorgange desselben Chemikers, dem wir die Kenntnifs dieser Modificationen verdanken. Die Analysen der verschiedenen phosphorsauren Salze überhaupt gaben nämlich das Verhältnifs von Basis zu einer und derselben Menge Phosphorsäure in den gewöhnlichen, den pyrophosphorsauren und den metaphosphorsauren Salzen als ein sehr einfaches zu erkennen. Das Studium der Veränderungen im Wassergehalt der Säure und ihrer sauren Salze veranlafste **Graham**, durch dessen Arbeiten eine neue Epoche für die Phosphorsäure begann, sich am Schlusse seiner zweiten Abhandlung **) folgendermafsen auszusprechen:

„Meine Absicht ist, auf immer die Bezeichnungen pyro-

---

*) Annal. de Chim. et Phys. Vol. XIV. p. 282.

**) Ann. der. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV. S. 20.

phosphorsaure, metaphosphorsaure und gewöhnliche phosphorsaure Salze zu verwerfen, die darauf hindeuten, dafs die Phosphorsäure in diesen Klassen von Salzen eine verschiedene Natur besitzt oder auf eine unbekannte Weise darin modificirt ist."

Diese *eine* Säure, nach Graham, giebt in dem gewöhnlichen Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag ($3\,AgO, PO_5$) und fällt Eisen-, Kupfer- und andere Metalllösungen. Diese Niederschläge sind unlöslich im Fällungsmittel. In dem pyrophosphorsauren Salze giebt sie mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag ($2\,AgO, PO_5$), welcher unlöslich im überschüssigen pyrophosphorsauren Natron ist, während sich andere unlösliche pyrophosphorsaure Metalloxyde im Ueberschufs des Natronsalzes lösen. Als Metaphosphorsäure fällt sie Eiweifs und giebt mit den Basen die früher erwähnten Verbindungen. Der Silberniederschlag, welcher durch das glasartige metaphosphorsaure Natron erhalten wird (AgO, PO_5), löst sich im Ueberschufs des Fällungsmittels.

Graham sucht eine Erklärung dieses höchst abweichenden Verhaltens der verschiedenen phosphorsauren Verbindungen in dem verschiedenen Wassergehalt der freien Säure PO_5. Diefs ist aber gerade die Thatsache, welche erklärt werden soll und keine Erklärung. Wir wollen wissen, woher es kommt, dafs, angenommen es gebe nur eine Phosphorsäure, diese das eine Mal mit einem Aequivalent, das andere Mal mit zwei oder drei Aequivalenten Wasser sich verbindet. Wenn wir hierüber Aufschlufs haben, so sind wir über das ungleiche Verhältnifs von Basen nicht mehr im Dunkel, welches diese Säure zu ihrer Sättigung aufnimmt, weil wir als ein allgemeines Gesetz gefunden haben, dafs die Salze den Säurehydraten analoge Verbindungen sind, in welchen ein Aequivalent Hydratwasser ersetzt ist durch ein Aequivalent Metalloxyd. Das ungleiche Sättigungsvermögen für Metalloxyde und das ungleiche Vermögen, Wasser als Hydratwasser zu binden, sind gleich-

werthige Thatsachen, von denen die Existenz der einen die der anderen nothwendig im Gefolge hat, aber sie erklären einander nicht.

Eine andere Ansicht erklärt die Verschiedenheit der phosphorsauren Salze einfach durch die Annahme polymerer Phosphorsäuren und überträgt hiermit auf die Phosphorsäure ein Verhältnifs, welches durch die Untersuchung einer Reihe von organischen Verbindungen festgestellt ist. Sie erhielten die Bezeichnung polymer, weil zwar die relative Anzahl der constituirenden verschiedenartigen Atome stets gleich bleibt, weil sie aber dennoch ein abweichendes Atomgewicht haben, das heifst aus einer gröfseren absoluten Anzahl von Atomen der Grundstoffe ausgemacht werden. Das Verhältnifs von einem Atom Phosphor zu fünf Atomen Sauerstoff in der wasserfreien Verbindung, welche nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise in den Phosphorsäuren enthalten ist, ist also immer dasselbe, allein in der einen Säure ist ein Atom Phosphor mit fünf Atomen Sauerstoff, in der anderen 2 Atome Phosphor mit zehn Atomen Sauerstoff u. s. w. vereinigt.

Abgesehen davon, dafs die wiedersprechendsten Reactionen einer und derselben Säure nach Graham zugeschrieben werden sollen, finden wir in der ganzen Betrachtungsweise dieses Schriftstellers einen Widerspruch gegen allgemein angenommene Grundsätze. Nach seinen Untersuchungen stellt er drei Reihen phosphorsaurer Salze in folgendem Schema neben einander:

$$3\ MO + PO_5$$
$$2\ MO + PO_5$$
$$1\ MO + PO_5.$$

Liebig machte zuerst in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren darauf aufmerksam, wie von dem theoretischen Gesichtspunkte aus eine solche Zusammenstellung unzulässig sey. Das Zeichen PO_5 in obiger Darstellung ist in den metaphosphorsauren Salzen ein Symbol für ein Aequivalent der Säure, in den pyrophosphorsauren Salzen,

in denen der zweiten Reihe, drückt es *zwei* Aequivalente und in der ersten Reihe, den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen, drückt es *drei* Aequivalente Säure aus. Um aber die Constitution zweier Säuren mit einander vergleichen zu können, müssen wir die Quantitäten kennen, die sich mit einerlei Menge Basis verbinden, wir erfahren hiermit die Summe der Elemente, die in einem Aequivalent Säure enthalten ist. Die Formel SO_3 bezeichnet ein Aequivalent wasserfreie Schwefelsäure, die Formel SO_2 ein Aequivalent schweflige Säure; beide zusammen entsprechen aber in der Unterschwefelsäure nur einem Aequivalent Säure. Zu ihrer Formel $S_2\,O_5$ ist man gelangt durch die Ermittelung der Säuremenge, die sich mit einem Aequivalent Basis verbindet und es scheint uns, als ob man auch bei den phosphorsauren Salzen keinen anderen Weg einschlagen dürfe, um zu einer bestimmten Ansicht über die Constitution der Phosphorsauren zu gelangen.

Graham's Schema tritt also ein anderes gegenüber, welches die Salze bei gleichem Gehalt an Basis neben einander stellt. Die folgende Form desselben vermeidet gebrochene Zahlen :

$$6\ MO + 2\ PO_5$$
$$6\ MO + 3\ PO_5$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$6\ MO + 6\ PO_5.$$

Die Formel $6\ MO + 2\ PO_5$ würde die Zusammensetzung der gewöhnlichen phosphorsauren Salze ausdrücken, die Formel $6\,MO + 3\,PO_5$ die der pyrophosphorsauren Salze und die Formel $6\ MO + 6\ PO_5$ die der metaphosphorsauren. Wir versinnlichen uns hiernach den Uebergang der einen Phosphorsäure in die andere durch eine Vervielfachung der Atome. So geht z. B. die gewöhnliche Phosphorsäure in die Pyrophosphorsäure oder

Metaphosphorsäure über, indem sich das Atom 2 PO_5 derselben resp. mit 1 PO_5 oder 4 PO_5 zu einem Atom vereint. In der That lassen sich diese letzteren aus der ersteren durch Eintragen von wasserfreier Phosphorsäure in den betreffenden Verhältnissen erhalten; ferner das pyrophosphorsaure Natron durch Zusammenschmelzen von 3 NaO, PO_5 und NaO, PO_5.

Wir glauben in den beschriebenen metaphosphorsauren Salzen schon einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieses Schemas gefunden zu haben. Im Fortschritt der Liebig'schen Reihe bekommt die Metaphosphorsäure einen Complex von Atomen, welche 6 PO_5 auf 6 MO enthält. Das absolute Aequivalent mufs jedoch durch die Erfahrung festgestellt werden; so liegen wenigstens für die gewöhnliche Phosphorsäure durchaus keine Thatsachen vor, welche die bisherige Formel: $PO_5 + 3\ MO$ ungenügend erscheinen lassen. Die eine Metaphosphorsäure kann demnach eine Anzahl Verbindungen zeigen, welche in folgender Weise auftreten und es hat sich gezeigt, dafs die eine derselben wirklich eine mehratomige, dreibasische, Verbindung ist.

$$MO + PO_5$$
$$2\ MO + 2\ PO_5$$
$$3\ MO + 3\ PO_5 \text{ u. s. w.}$$

Drei verschiedene Säuren sind ja in der That bekannt. Der einen haben wir die Formel: $3\ MO + 3\ PO_5$ geben müssen. Nach Graham's Betrachtungsweise können wir in sämmtlichen phosphorsauren Salzen nur *ein* Atom PO_5 annehmen; wir stehen nach seiner Theorie für die drei Salze, welche gleiches Verhältnifs von Basis zu Säure enthalten, im Gebiete des Unerklärlichen.

Der schlagendste Beweis für die Richtigkeit einer durch theoretische Speculation nach den gegebenen Thatsachen gewon-

nenen Idee ist stets die Nachweisung von neuen Thatsachen, welche von jener Idee angedeutet und unverändert umfafst werden.

Während uns das Schema Grahams in sich abgeschlossen erscheint, fällt uns auf den ersten Blick in dem Fortschritt der anderen Reihe, welche mit 2 PO_5 beginnt und mit 6 PO_5 schliefst, zwischen der Pyrophosphorsäure und der Metaphosphorsäure der Sprung von 3 PO_5 zu 6 PO_5 in die Augen.

Von der Richtigkeit des Schemas ausgehend, mufs eine solche Lücke auffallen und dem Experiment die Frage stellen, ob die beiden der Reihe einschaltbaren Glieder 6 MO + 4 PO_5 und 6 MO + 5 PO_5 nicht wirklich existiren.

Die Beantwortung dieser Frage durch Versuche macht den zweiten Theil unserer Arbeit aus.

Wir wählten zur Darstellung der Salze 6 MO + 4 PO_5 und 6 MO + 5 PO_5, natürlich zuerst die Natronverbindungen und erhielten solche aus den sie einschliefsenden Gliedern 6 NaO, 2 PO_5 oder 6 NaO, 3 PO_5 und 6 NaO, 6 PO_5 durch Zusammenschmelzen in den betreffenden Verhältnissen. Eine Mischung von 2 (6 NaO, 3 PO_5) + (6 NaO, 6 PO_5), das heifst 2 NaO, PO_5 + NaO, PO_5, oder (6 NaO, 2 PO_5) + (6 NaO, 6 PO_5), das ist 3 NaO, PO_5 + 3 (NaO, PO_5) entspricht der Formel : 6 NaO, 4 PO_5. Die Berechnung ergiebt hiernach ein Gewichtsverhältnifs von 76,87 Theilen metaphosphorsaures *) Natron auf 100 Theile wasserfreies pyrophosphorsaures Natron, oder von 187,27 metaphosphorsaures Natron auf 100 Theile der Verbindung 3 NaO, PO_5.

Die genau in diesen Verhältnissen abgewogenen wasserfreien Salze wurden zur innigen Mischung sorgfältig in einem Mörser

---

*) Wir verstehen in dem Folgenden unter metaphosphorsaurem Natron stets diefs geschmolzene Salz, für welches Graham ursprünglich diesen Namen eingeführt hat.

zu einem feinen Pulver zusammengerieben, in Platingefäfsen zusammengeschmolzen und die Masse unter Umrühren einige Zeit im Flufs erhalten. Man kann sich zur Schmelzung einer Berzelius'schen Lampe bedienen. Die Mischung schmilzt in nicht zu grofsen Quantitäten über derselben leicht zusammen und wird nach der Vereinigung etwas strengflüssiger. Beim Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer undurchsichtigen weifsen, krystallinischen Salzmasse.

Da das Salz in seiner Auflösung aufserordentlich leicht eine Zersetzung erleidet, deren Producte gewöhnliche phosphorsaure Salze sind, so mufs eine längere Digestion mit heifsem Wasser vermieden werden. Das Salz ist, obgleich in grofser Menge dennoch sehr schwierig oder langsam löslich und erfordert, nicht gehörig zerkleinert, zu einer gesättigten Lösung sehr langer Zeit. Man pulverisirt defshalb das Salz vorher sehr fein, übergiefst es mit einer Quantität heifsen Wassers, die zur gänzlichen Lösung nicht hinreicht und filtrirt vom Rückstand. Die Lösung wird zur Krystallisation über Schwefelsäure oder an die Luft gestellt.

Das Salz scheidet sich nicht gleich beim Erkalten der Lösung aus und die Krystallisation tritt oft erst nach 12—24 Stunden ein, wobei zuweilen die ganze Flüssigkeit zu einer weifsen, körnigen Krystallmasse erstarrte, die sich unter dem Mikroscope aus zarten dünnen Blättchen bestehend zeigt. Die weiche schmierige Verbindung, welche eine grofse Menge Mutterlauge einschliefst, läfst man auf einem Trichter ablaufen, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und prefst sie zwischen Fliefspapier aus. Man erhält so eine blendend weifse Krystallmasse, die besonders auf dem Bruch ein feinblättriges, krystallinisches Ansehen hat.

Ein Umkrystallisiren ist, da die Mutterlauge ebenso rein, als die Krystalle, zur weiteren Reinigung zwecklos. Salz wie Mutterlauge können bei richtiger Abwägung blofs dadurch

verunreinigt seyn, dafs sich ein Theil des Salzes zersetzt hat, was beim Umkrystallisiren also eben so gut der Fall seyn müfste.

Die Mutterlauge giebt beim schnellen Verdampfen der Lösung in heifsen Sommertagen zwar zuweilen noch fernere Krystallisationen, allein um aus derselben noch mehr Salz zu gewinnen ist es immer zweckmäfsig, sie wieder zur Trockne abzudampfen und zu schmelzen.

Das Salz 6 NaO, 4 PO_5 zerfällt nämlich, da ein demselben entsprechendes saures gewöhnliches Salz nicht existirt, in die Verbindungen 2 NaO HO, PO_5 und NaO 2 HO, PO_5. Die schwerlöslichere Verbindung 2 NaO, HO, PO_5 krystallisirt mit unserem Salze heraus, während das fast zerfliefsliche Salz NaO, 2 HO, PO_5 in der Mutterlauge bleibt und durch seine stark saure Reaction die Zersetzung aufserordentlich beschleunigt.

Der auf angegebene Weise entstehenden Verunreinigung, die stets einen Ueberschufs von Basis bewirkt, sind hauptsächlich die oft nicht unbedeutenden Differenzen zuzuschreiben, welche die Analyse der Salze zeigt.

1) 0,6275 Grm. geglühtes Salz gaben 0,591 Grm. 2 MgO, PO_5.
2) 0,718 Grm. gaben 0,682 Grm. 2 MgO, PO_5 (Lehmann).
3) 0,6595 Grm. gaben 0,621 Grm. 2 MgO, PO_5.
4) 0,8605 Grm. gaben 0,805 2 MgO, PO_5 und 0,652 NaCl.

Nr. 1 war erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 NaO, PO_5 und metaphosphorsaurem Natron; die übrigen aus pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem und zwar Nr. 2 als zweite Krystallisation. Hiernach berechnen sich folgende Werthe:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
6 NaO	186	39,24	„	„	„	40,05
4 PO_5	288	60,76	60,47	60,98	60,45	60,05
	474	100,00				100,10.

Das Salz löst sich in circa 2 Theilen kalten Wassers und reagirt schwach alkalisch. Diese Reaction geht aber bald, wie schon bemerkt, in eine säure über, die natürlich nach dem Eindampfen und Schmelzen wieder der früheren alkalischen Platz macht.

Betrachten wir das Verhältnifs des Salzes 6 NaO, 4 PO_5 zu den übrigen phosphorsauren Salzen, so stellt es das oben bezeichnete Schema mit denselben in eine Reihe und in theoretischer Bedeutung dem pyro- und metaphosphorsaurem Natron ganz gleich. Dafs es für dasselbe kein entsprechendes saures gewöhnlich phosphorsaures Salz giebt, ein Umstand der es bisher der Beobachtung entzog, kann im Grunde bei der Betrachtung seiner Constitution von keiner Bedeutung seyn. Der Einwand, dafs es durch Zusammenschmelzen erhalten wird, träfe ebenso gut das auf analoge Weise darzustellende pyrophosphorsaure Natron. Mit entschiedenem Rechte dürfen wir schon hiernach darauf beharren : *Die Verbindung 6 NaO, 4 PO_5, so wie die sich ganz gleich verhaltende 6 NaO, 5 PO_5, sind als einfache Salze mit den bekannten auf eine Stufe zu stellen.* Aufser diesen theoretischen Gründen tritt gegen die mögliche Idee einer Doppelverbindung etwa von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron der Versuch entscheidend auf.

Löst man dieselbe Mischung von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron, welche durch Schmelzen das Salz 6 NaO, 4 PO_5 liefert, ungeschmolzen in Wasser und versucht zu krystallisiren, so scheidet sich das pyrophosphorsaure Natron unverändert aus. Wir verbinden mit dem Begriff Doppelsalz die Vorstellung des unveränderten Bestehens der einfachen Salze in demselben, wenigstens eine losere Vereinigung. In unserm Falle ist demnach nicht abzusehen, warum die Verbindung 6 NaO, 4 PO_5, wäre sie ein Doppelsalz, nicht schon in der wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron sich bildet. Dafs das aus einer blofsen Auflösung krystallisirende Salz pyrophosphorsaures Natron wirklich

ist, mögen folgende Zahlen bestätigen, welche von Hrn. Lehmann erhalten wurden.

0,743 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,369 Grm. 2 MgO, PO_5.

0,765 Grm. derselben verloren beim Glühen 0,301 Grm.

	berechnet	gefunden
2 NaO	27,68	»
PO_5	32,14	31,89
10 aq.	40,18	40,39
	100,00.	

Für den Wassergehalt des Salzes 6 NaO, 4 PO_5 sind wir nicht im Stande eine bestimmte Formel aufzustellen. Er schwankte nach unseren Bestimmungen für das bei 100° getrocknete Salz zwischen 7,4 und 9,8 pC. Die Ursache dieser Abweichung glauben wir in der leichten Zersetzbarkeit des Salzes begründet.

Wir versuchten vergebens aus dem Salze 6 NaO, 4 PO_5 ein saures Salz 4 NaO, 2 HO, 4 PO_5 zu gewinnen. Die einfachste Methode schien die von Schwarzenberg zur Darstellung des sauren pyrophosphorsauren Natrons angewandte zu seyn. Die neutrale Verbindung wurde in Essigsäure gelöst und mit Weingeist gefällt. Allein sie erleidet bei der Behandlung mit Essigsäure eine schnelle Zersetzung.

Eine interessante Beobachtung indefs, die wir bei der Erhitzung des sauren pyrophosphorsauren Natrons im Luftbade machten, läfst an der Existenz eines Salzes 4 NaO 2 HO, 4 PO_5 keinen Zweifel. Das saure pyrophosphorsaure Natron bei etwa 220° getrocknet, nimmt schon nach einer Stunde nicht mehr an Gewicht ab. Der Verlust beträgt bei diesem Punkte gerade die Hälfte des ganzen Wassergehalts und die Zusammensetzung des Salzes entspricht nun ganz der Formel : 2 HO, 4 NaO + 4 PO_5.

1) 0,6995 Grm. bei 220° getrocknet verloren beim Schmelzen 0,0285 Grm.

2) 0,508 Grm. bei derselben Temperatur verloren 0,021 Grm. beim Glühen.

3) 1,3455 Grm. getrocknet bei einigen Graden über 100 verloren bei 220° getrocknet 0,059 Grm.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
2 HO	4,18	4,07	4,13	4,38
4 NaO, 4 PO_5	95,82	»	»	»
	100,00.			

Wir versuchten aus dem so gewonnenen sauren Natronsalz zur Bestätigung das entsprechende Silbersalz darzustellen, erhielten jedoch einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd.

Aus dem Natronsalze wurden die correspondirenden unlöslichen Verbindungen der alkalischen Erden und Metalloxyde durch Fällung erhalten. Von besonderem Interesse war die Darstellung und Analyse des Silber- und Magnesiasalzes, indem diese wiederum einen Beweis für die Einfachheit des Salzes abgaben, wie aus Folgendem ersichtlich wird.

Metaphosphorsaures Silberoxyd ist in einem Ueberschufs von metaphosphorsaurem Natron sehr leicht löslich, während pyrophosphorsaures Silber sowohl in pyrophosphorsaurem als in metaphosphorsaurem Natron unlöslich ist. Bestände daher der Silberniederschlag des Salzes 6 NaO, 4 PO_5 aus pyro- und metaphosphorsaurem Silber, so müfste sich dies bei einer partiellen Fällung, nämlich bei Anwendung eines Ueberschusses vom Natronsalz, zu erkennen geben und der auf solche Weise dargestellte Niederschlag die Zusammensetzung des pyrophosphorsauren Silberoxyds zeigen. Auf der anderen Seite müfste das Filtrat mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen Silberniederschlag liefern, der in seiner Zusammensetzung dem metaphosphorsaurem Silberoxyd näher käme. Die Analyse der unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse dargestellten Sil-

berniederschläge zeigt indefs zur Genüge, dafs eine solche Theilung nicht stattfindet. Dasselbe Resultat gab das Magnesiasalz : metaphosphorsaures Natron fällt die Lösung von schwefelsaurer Bittererde nicht, fände eine Theilung Statt, so müfste der mit letzterem Salze erhaltene Magnesianiederschlag die Zusammensetzung der pyrophosphorsauren Magnesia haben.

Silberverbindung.

Sie wurde, wie oben angegeben, auf verschiedene Weise dargestellt. Das Waschen der Niederschläge darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sie sich sonst theilweise unter Abgabe von freier Phosphorsäure zersetzen. Die zwischen Fliefspapier geprefsten Niederschläge wurden zur Analyse geschmolzen. Das bei 100° getrocknete Salz, wenn es schnell dargestellt und getrocknet wird, enthält nur eine unbedeutende Menge Wasser. Es schmilzt nicht bei dieser Temperatur, doch liegt der Schmelzpunkt nicht sehr hoch.

Die mit einem Ueberschufs von Natronsalz zuerst dargestellten Niederschläge ergaben wegen der oft erwähnten Beimischung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron den Gehalt an Silberoxyd um 1—2 pC. zu hoch, während die Niederschläge aus dem Filtrat mit überschüssiger Silberlösung der berechneten Zusammensetzung vollkommen entsprechen.

Mit Ueberschufs von Natronsalz.

1) 0,2795 Grm. gaben 0,250 Grm. Chlorsilber.

2) 0,4985 Grm. gaben 0,449 Grm. Chlorsilber.

Mit Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd.

3) 0,5085 Grm. gaben 0,439 Grm. Chlorsilber.

4) 0,5065 Grm. gaben 0,442 Grm. Chlorsilber.

5) 0,377 Grm. gaben 0,3315 Grm. Chlorsilber.

also in Procenten :

	berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
6 AgO	70,73	72,39	72,90	70,50	70,56	71,09
4 PO_5	29,27	"	"	"	"	"
	100,00.					

Magnesiaverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten.

0,570 Grm. geglühte Substanz gaben nach dem Kochen mit Säuren und Fällung durch Ammoniak 0,472 2 MgO, PO_5.

	berechnet	gefunden
6 MgO	29,42	29,64
4 PO_5	70,58	"
	100,00.	

Barytverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mittelst Chlorbarium.

1) 0,4725 Grm. geglühtes Salz gaben 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,6325 Grm. gaben 0,6035 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,855 Grm. gaben 0,816 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
6 BaO	61,47	62,85	62,69	62,59
4 PO_5	38,53	"	"	"
	100,00.			

Kalkverbindung.

Durch Fällung des Natronsalzes mit Chlorcalcium.

1) 0,2955 Grm. geglüht gaben 0,2735 Grm. CaO, SO_3 unter Anwendung von Weingeist.

2) 0,475 Grm. gaben 0,443 Grm. CaO, SO_3 wie bei 1.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
6 CaO	36,84	38,10	38,40
4 PO_5	63,16	»	»
	100,00.		

Die Magnesia-, Baryt- und Kalkverbindungen sind unschmelzbar. Bei der Analyse mufs man sich hüten, sie stärker zu erhitzen als zur Entwässerung nöthig ist, weil sie sonst in Säuren unlöslich werden.

Sehr leicht kann man sich die Verbindungen der alkalischen Erden verschaffen, indem man die löslichen Salze der letzteren mit dem Natronsalze fein gerieben zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Man erhält sie so als schwere, weifse, krystallinische Pulver.

Berzelius erwähnt (s. Gmelin Handb. III, S. 605) einer Veränderung des metaphosphorsauren Silberoxyds durch Behandlung mit Wasser. Er fand dafs frisch gefälltes metaphosphorsaures Silberoxyd beim Kochen mit Wasser einen Theil seiner Phosphorsäure verliert und in eine basische Verbindung übergeht von der Zusammensetzung 3 AgO, 2 PO_5. Ein Barytsalz von gleicher Formel erhält man nach demselben Chemiker (Gmelin II, S. 144), wenn wässerige Phosphorsäure mit der Verbindung 2 BaO HO, PO_5 gesättigt und durch Weingeist gefällt wird. Es sind diese Salze geglüht mit den unsrigen vollkommen übereinstimmend. Diese Verbindungen sind von ihm Sesquiphosphate genannt; man könnte den Namen auf die Säure übertragen und dieselbe durch Sesquiphosphorsäure bezeichnen.

In ihren Reactionen steht die Säure in der Mitte zwischen der Meta- und Pyrophosphorsäure. Es ist uns nicht gelungen ein charakteristisches Unterscheidungsmittel aufzufinden. Von der Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich besonders dadurch, dafs ihr Silbersalz in einem sehr grofsen Ueberschufs des Na-

tronsalzes löslich ist und von der Metaphosphorsäure durch die Unlöslichkeit ihrer Magnesiaverbindung.

Das zweite Glied jener Reihe der phosphorsauren Salze 6 NaO, 5 PO_5 wurde auf ganz gleiche Weise erhalten, wie das vorige Salz. Die Formel verlangt 2 (6 NaO, 6 PO_5) auf (6 NaO, 3 PO_5) d. i. 4 (NaO, PO_5) auf 2 NaO, PO_5 oder auf 100 Gewichtstheile pyrophosphorsaures Natron 307,5 metaphosphorsaures Natron.

Die Verbindung krystallisirt noch viel schwieriger als die vorige. Nach dem Schmelzen stellt sie eine glasartige Masse dar, wie das metaphosphorsaure Natron. Zur Bestätigung haben wir blofs den Silberniederschlag analysirt, der mit der gröfsten Leichtigkeit von einem Ueberschufs des Natronsalzes aufgelöst wird.

0,447 Grm. geschmolzenes Silbersalz gaben 0,364 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	gefunden
6 AgO	65,91	65,84
5 PO_5	34,09	»
	100,00.	

Vielleicht gelingt es durch die Methode der langsamen Abkühlung, welche wir bei dem metaphosphorsaurem Natron erwähnt haben, diesen Salzen eine gröfsere Krystallisationsfähigkeit mitzutheilen.

Nachdem wir auf diese Weise die Existenz der beiden fehlenden Glieder obiger Reihe nachgewiesen haben, drängen sich uns noch folgende Fragen auf: sind die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Metaphosphorsäure die

währen Endglieder derselben? und folgt ferner der Fortschritt in dem Verhältnifs von Basis zur Säure den angenommenen Zahlen, oder existiren Zwischenglieder?

Es ist bekannt, dafs man durch Glühen von Phosphorsäure mit einem Ueschufs von ätzendem oder kohlensaurem Natron immer nur das Salz 3 NaO, PO_5 erhält. Das metaphosphorsaure Natron vermag aus dem Metaphosphorsäurehydrat kein Wasser mehr auszutreiben, wie wir uns durch den Versuch überzeugt haben. Die Endglieder sind also hiernach festgestellt. In Betreff der möglichen Zwischenverbindungen halten wir es bei Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit der Salze für äufserst schwierig, wenn nicht unausführlich, die geringen Differenzen in der Zusammensetzung, die zwischen einem andern solchen ordentlichen Salze und den beiden Gliedern 6 MO, 3 PO_5 und 6 MO, 6 PO_5 stattfinden können, mit Bestimmtheit durch die Analyse nachzuweisen. Dagegen versuchten wir durch Zusammenschmelzen von dreibasischem phosphorsaurem Natron und pyrophosphorsaurem Natron ein intermediäres Salz darzustellen, dessen Existenz durch Graham's Beobachtung einer correspondirenden 5 MO, 2 PO_5 wahrscheinlich gemacht wurde.

Eine entsprechende Mischung wurde zu dem Ende fein zusammengerieben und einer hohen Temperatur im Ofenfeuer ausgesetzt. Die nun zusammengesickerte Masse wurde in Wasser gelöst; bei der Krystallisation schied sich jedoch pyrophosphorsaures Natron zuerst aus. Es scheint demnach wirklich das oben bezeichnete Schema für die Verhältnisse, in welcher sich die Phosphorsäure mit den Basen verbindet, mafsgebend zu seyn.

Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden;

von *F. Wöhler* und *F. Frerichs*.

Die Veränderungen, welche in den thierischen Organismus eingeführte Substanzen bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden, sind für die Physiologie, insbesondere für die Lehre vom Stoffwechsel, von nicht geringem Interesse, weil wir hoffen dürfen, durch dieselben die chemischen Kräfte, welche im Organismus, besonders im Blute bei der Stoffmetamorphose thätig sind, genauer kennen zu lernen. Es ist diefs namentlich dann der Fall, wenn organische Verbindungen eingeführt werden, deren chemische Constitution bekannt ist, die nach allen Richtungen hin genau erforscht sind, deren Umsetzungen daher Rückschlüsse auf die veranlassende Ursache gestatten.

Um auf diesem Wege zu allgemeineren Resultaten zu gelangen, sind natürlich grofse Reihen von Untersuchungen nöthig, deren Anstellung zeitraubend und nicht ohne eigenthümliche Schwierigkeiten ist. Die hier folgenden Mittheilungen sind Beiträge der Art, die wir vorläufig als einfache Thatsachen hinstellen wollen.

Was die Art und Weise betrifft, wie die Versuche angestellt wurden, so bestand dieselbe darin, dafs den Thieren, meistentheils Hunden, die Substanzen entweder mit dem Futter gereicht, oder durch eine elastische Röhre in den Magen eingeführt wurden, worauf man dieselben in einen mit Blech ausgeschlagenen Kasten brachte, dessen durchlöcherter, mit einem Trichter versehener Boden ein vollständiges Auffangen des gelassenen Harns gestattete.

Es versteht sich von selbst, dafs über den Ort der Umwandlung, ob dieselbe im Magen und Darmcanal, oder im Blute, oder, was an sich wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, in den Nieren vor sich gehe, auf diese Weise nicht entschieden werden kann. Es ist diefs jedoch eine Frage, welche bei dem geringen Umfange unserer Kenntnisse über den vorliegenden Gegenstand im Allgemeinen, vorläufig aufser Acht gelassen werden kann.

Aufserdem mufs noch bemerkt werden, dafs die Wirkungen der eingeführten Substanzen auf den Organismus, ihre giftigen oder nicht giftigen Eigenschaften gleichzeitig mit möglichster Sorgfalt beachtet wurden.

Die Stoffe, mit denen Versuche angestellt wurden, sind folgende :

1. *Spirige Säure* (salicylige Säure).

Diese, mit der Benzoësäure isomere, Substanz wurde Hunden zu wiederholten Malen in Gaben von ½ bis 4 Gramm eingegeben. Sie wirkt stark reizend auf die Schleimhäute, ist indefs nicht giftig. Die Thiere, die Anfangs unruhig waren und Schaum aus dem Munde verloren, erholten sich bald vollständig wieder.

Im Harne liefsen sich niemals Spuren von Hippursäure nachweisen. Derselbe enthielt immer, es mochten grofse oder kleine Dosen angewandt seyn, unveränderte spirige Säure, kenntlich durch die intensive violette Färbung, welche der Harn auf Zusatz von Eisenchlorid annahm.

Spirsäure, in welche die spirige Säure sich hätte umwandeln können, wurde vergebens gesucht.

2. *Blausäurefreies Bittermandelöl.*

Ueber die Wirkung desselben auf den thierischen Organismus sind die Angaben verschieden. Robiquet fand es

unschädlich; Vogel dagegen beobachtete giftige Wirkungen. Auch Pereira, welcher damit eine Reihe von Versuchen anstellte, sah rasch tödtlich werdende Vergiftungserscheinungen eintreten. Nach 4 Tropfen eines drei Mal rectificirten Bittermandelöls wurden Kaninchen betäubt, fingen an schnell und mühsam zu respiriren, erholten sich jedoch allmählig wieder.

Die Versuche, welche mit vollkommen blausäurefreiem Bittermandelöl von uns bei Hunden und Kaninchen vorgenommen wurden, erwiesen mit Bestimmtheit dessen völlige Unschädlichkeit. Zwei Grammen einem kleinen Hunde beigebracht reizten zwar, wie alle ätherischen Oele, die Schleimhäute, mit welchen sie in Berührung kamen, erregten Speichelflufs und Schäumen des Mundes, bewirkten indefs keine Erscheinungen von Vergiftung. Die Thiere tranken viel Wasser und waren sodann munter, wie zuvor. Der Harn, welchen sie nachher liefsen, war stark sauer, beim Abdampfen desselben bildeten sich Wölkchen, die hauptsächlich aus Quadratoctaëdern von oxalsaurem Kalk bestanden. Die concentrirte Flüssigkeit liefs auf Zusatz von Salzsäure eine grofse Menge von Hippursäure fallen.

Das Bittermandelöl verwandelt sich hiernach im thierischen Organismus durch Aufnahme von 2 Atom Sauerstoff in Benzoësäure, welche ihrerseits die Umwandlung in Hippursäure erleidet.

Die giftigen Wirkungen, welche frühere Beobachter sahen, müssen aus einer Verunreinigung des Oels mit Blausäure erklärt werden.

3. *Amygdalin*.

Dieses wirkte, wie auch schon frühere, von Buchner angestellte, Versuche ergaben, nicht giftig. Es mufs sich also im lebenden Körper kein Stoff vorfinden, welcher die Stelle des Emulsins vertreten kann. Nur zwei Mal, wo bedeutende Gaben einem Hunde gereicht waren, das eine Mal einem jungen Hunde 3 Grm., das andere Mal einem älteren, ausgewachsenen Thiere

5 Grm., liefsen sich folgende auffallende Erscheinungen wahrnehmen. Die Thiere, die Anfangs munter, wie zuvor waren, wurden sehr krank: sie erbrachen sich, die Respiration wurde langsam und schnarchend, die Extremitäten erschienen vollständig gelähmt.

Diese Erscheinungen hielten 6 bis 8 Stunden unverändert an, darauf erholten sich die Thiere allmählig aus ihrer Betäubung und waren bald wieder gesund. Sollte hier nicht eine langsam fortschreitende Umsetzung wenigstens eines Theils des eingegebenen Amygdalins stattgefunden haben? Die Symptome, welche die Thiere darboten, waren die einer Blausäurevergiftung, welche sich nur dadurch auszeichnete, dafs die Vergiftungszufälle lange Zeit auf gleicher Höhe blieben, ohne den Tod zu veranlassen. Die Speisen, welche die Thiere genossen hatten, konnten nicht die Ursache dieses abweichenden Verhaltens seyn: der eine Hund hatte vorher gar nichts genossen, der andere, wie gewöhnlich, grobes Brod. Der Athem hatte in beiden Fällen einen deutlichen Geruch nach Blausäure. Im Harn wurde auf Zusatz von Mandelemulsion derselbe Geruch noch stärker wahrgenommen, es mufste also ein Theil des Amygdalins unverändert durch die Nieren abgeschieden seyn. Hippursäure war in demselben nicht aufzufinden.

In den übrigen Fällen, wo ebenfalls starke Dosen von Amygdalin gegeben waren, traten weder Zufälle von Vergiftung ein, noch liefs sich ein Blausäuregeruch verspüren. Im Harn konnte kein Amygdalin nachgewiesen werden, auch wurde Hippursäure vergeblich gesucht.

4. *Benzoëäther.*

Einem Hunde zu 2 Grm. in den Magen eingespritzt, bewirkte unzweideutige Zeichen eines starken Rausches. Das Thier fiel um, lag einige Augenblicke völlig betäubt, stand dann auf und

schwankte umher, bald auf die eine, bald auf die andere Seite fallend. Nach 10 Minuten war Alles vorüber.

Der später gelassene Harn war stark sauer. Ein Theil wurde bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. In dem Destillat, welches viel kohlensaures Ammoniak enthielt, war kein Benzoëäther vorhanden. Ein anderer Theil, welcher eingeengt und mit Salzsäure versetzt wurde liefs eine nicht unbedeutende Menge von Hippursäure fallen.

Die Benzoësäure des Benzoëäthers hatte sich also in Hippursäure verwandelt, während das Aethyloxyd im Organismus verloren ging.

5. *Peruvianischer Balsam.*

Einem Hunde gegeben, veranlafste diese Substanz ebenfalls die Bildung von Hippursäure durch ihren Gehalt an Zimmtsäure. Mit Salzsäure erhitzt nahm der Harn eine blutigrothe Färbung an. Es geht also noch ein anderer Stoff mit in den Harn über, was für die medicinische Anwendung dieses Balsams bei Krankheiten der Harnwerkzeuge von einigem Interesse ist.

6. *Gerbsäure.*

Reine Gerbsäure wurde einem Hunde zu ½ Grm. gegeben und damit allmählich bis auf 6 Grm. gestiegen. Das Thier blieb gesund, jedoch hörten die Stuhlentleerungen allmählig auf, obgleich der Appetit derselbe blieb. Der gelassene Harn hatte Anfangs die normal gelbe Farbe, später wurde er dunkler, intensiv braun, bis er zuletzt braunschwarz und vollkommen undurchsichtig entleert wurde.

Mit Eisenoxydsalzen gab der braune Harn einen schwarzblauen Niederschlag, durch Leimsolution wurde er dagegen nicht gefällt. Die Gerbsäure hatte sich also in Gallussäure verwandelt. Eisenoxydulsalze bewirkten ebenfalls eine blauschwarze Fällung, wodurch die Gegenwart von Brenzgallussäure sich kund gab.

Die Leichtigkeit, mit welcher die letztere bei Gegenwart von Ammoniak (der Harn reagirte alkalisch) sich in huminartige Körper umsetzt, erklärt die Entstehung der schwarzbraunen Farbe, welchen der zuletzt gelassene Harn hatte. Bemerkenswerth ist, dafs der Harn, obgleich keine Gerbsäure mehr gegeben wurde, noch drei Tage lang dunkel gefärbt erschien und auf Eisensalze reagirte.

Die Gerbsäure verwandelt sich also bei ihrem Durchgange durch den thierischen Organismus in Gallussäure, Brenzgallussäure und huminartige Stoffe.

7. *Harnsaure Salze und Allantoïn.*

Diese wurden besonders in der Absicht versucht, um über das Verhältnifs der Harnsäure zum Harnstoff Aufklärung zu erhalten, namentlich um die Frage zu entscheiden: ob die Harnsäure im lebenden Organismus in derselben Weise, wie es z. B. durch Bleisuperoxyd sich ausführen läfst, in Harnstoff, Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt wird.

Man hat das Letztere zwar häufig angenommen und Theorien über die Entstehung der Oxalatsteine darauf gegründet; allein thatsächliche Beweise für diese Annahme fehlen gänzlich. Denn die Umwandlung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd lehrt zwar die Möglichkeit eines solchen Vorganges, beweist indefs keineswegs die Wirklichkeit desselben im lebenden Organismus.

Um über die etwaige Bildung des Harnstoffs aus der Harnsäure Aufschlufs zu erhalten, wurde, da die Zunahme des Harnstoffs um einige Gramme im Hunde- und Menschenharn schwer mit Bestimmtheit sich nachweisen läfst, einem Kaninchen, dessen Urin vorher wiederholt untersucht war, 2½ Grm. harnsauren Kalis gegeben. Der Harnstoff, dessen Menge früher sehr gering, oft kaum nachweifslich war, wurde jetzt in beträchtlicher Quantität aufgefunden. Die Menge desselben war wenigstens verfünffacht

Dieser Versuch wurde 4 Mal mit demselben Resultate wiederholt. Sodann wurde einem Hunde eine Lösung von 1,5 Grm. harnsauren Ammoniaks in die Jugularvene eingespritzt. Im Harn zeigte sich kein harnsaures Sediment, wohl aber fanden sich zahlreiche Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Ein Mensch, welcher Abends 4 Grm. harnsaures Ammoniak einnahm, liefs am andern Morgen einen Harn von 1032 spec. Gewicht, aus welchem sich ein grauweifses Sediment absetzte. Dasselbe bestand der Hauptsache nach aus oxalsaurem Kalk, dem eine geringe Menge harnsaures Ammoniak beigemengt war. Bei einem anderen Versuche, wo 4,5 Grm. harnsaures Ammoniak eingenommen wurden, bildete sich ebenfalls ein Sediment, welches aus oxalsaurem Kalk und einzelnen Epitheliallamellen bestand. Auch dieser Harn hatte ein sehr hohes spec. Gewicht und enthielt viel Harnstoff.

Von den Zersetzungsproducten der Harnsäure waren somit zwei, die Oxalsäure und der Harnstoff, nachgewiesen; das dritte, das Allantoïn, wurde vergeblich gesucht. Es wurde daher einem Menschen 4 Grm. Allantoïn eingegeben, um dessen etwaige Umsetzungsproducte kennen zu lernen. Die Erwartung, dasselbe werde sich wie beim Kochen mit Kalilauge in oxalsaures Ammoniak umwandeln, fand sich nicht bestätigt. Es liefs sich im Harn keine Oxalsäure auffinden, auch war das Allantoïn nicht als solches vorhanden. Ein anderer Versuch, wobei 6 Grm. Allantoïn eingenommen wurde, führte ebensowenig zu einem Resultate.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Harnsäure im lebenden Organismus sich in ähnlicher Weise umsetzt, wie es künstlich durch Bleisuperoxyd bewerkstelligt werden kann: dafs sich hierbei Harnstoff und Oxalsäure bilden, wahrscheinlich auch Allantoïn, dessen Gegenwart indefs nicht nachgewiesen werden konnte, weil die Producte seiner weiteren Umwandlung nicht bekannt sind.

Es ist diese Thatsache von mehrfachem Interesse. Einestheils wird uns nämlich das entgegengesetzte Verhalten des Harnstoffs und der Harnsäure, das Zurücktreten des Harnstoffs bei vorwiegender Harnsäure im Fieberharn und das umgekehrte Verhältnifs im normalen Harn verständlich, anderntheils wirft dieselbe Licht auf die Bildungsweise der Oxalatsteine, welche sich als eine Oxydation der Umwandlungsproducte der Harnsäure darstellt. Die Anhaltspunkte, welche hierdurch die Therapeutik gewinnt, ergeben sich von selbst.

8. *Rhodankalium (Schwefelcyankalium).*

Diese Verbindung, wie auch die folgende, wurde hauptsächlich defshalb versucht, um über das Verhalten des Schwefels in derselben Aufschlufs zu gewinnen und der noch räthselhaften Entstehungsweise des schwefelreichen Cystins auf die Spur zu kommen.

Das Rhodankalium liefs sich, selbst wenn es in sehr geringer Menge gegeben wurde, constant als solches im Harn wiederfinden. Auch bei gröfseren Gaben zeigte es nicht die giftigen Wirkungen, die bei früheren Versuchen von Anderen beobachtet wurden. Es schien jedoch alsdann die Thätigkeit des Rückenmarks stark herabzustimmen. Ein Hund, welchem 5 Grm. Rhodankalium eingegeben waren, wurde kreuzlahm; im Harn desselben liefsen sich Samenfäden in grofser Menge nachweisen. Anatomische Veränderungen des Rückenmarks, welche hiernach vermuthet wurden, konnten bei der Obduction nicht aufgefunden werden. Blofs die Meningen erscheinen im Lumbartheil der Medulla hyperämisch.

9. *Rhodallin (Senfölammoniak).*

Es zeigte ebensowenig, wie Rhodankalium, giftige Eigenschaften. Im Harn fand sich constant Schwefelcyanammonium.

Diese Umsetzung wurde bei Kaninchen, Hunden und bei Menschen zu oft wiederholten Malen beobachtet.

Das Senföl wird also im lebenden Organismus in ähnlicher Weise zerlegt, wie durch Erhitzen mit Natronkalk, nach der Entdeckung von Wertheim*).

Was aus dem Allyl wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Entstehung von Knoblauchöl giebt dasselbe keine Veranlassung; weder im Athem, noch im Harn der Thiere und Menschen, die Senfölammoniak eingenommen hatten, wurde der penetrante Geruch, welcher das Schwefelallyl oder das Allyloxyd auszeichnet, wahrgenommen.

Im Menschen erzeugten mäfsige Gaben von Rhodallin Aufregung des Nervensystems, Schlaflosigkeit, Herzklopfen u. s. w. Die Verdauungsorgane werden durch dasselbe in keiner Weise belästigt. Ein Versuch mit demselben bei einem Wechselfieberkranken führte zu keinem Resultate. Acht Gaben zu 1 Gran in der Apyrexie gereicht, vermochten nicht die Wiederkehr des Fieberanfalls zu verhindern.

10. *Chinon.*

Diese Substanz besizt nicht die giftigen Wirkungen, welche man nach ihrem heftigen Geruch und ihrer Wirkung auf die lebende Haut hätte vermuthen können. 0,5 Grm. einem Hunde gegeben, liefs gar keine Wirkungen wahrnehmen; ebenso wenig eine gröfsere Gabe von beiläufig 1 Grm. Es war nicht im Harn zu finden und es war nicht auszumitteln, was aus ihm geworden war.

11. *Anilin.*

Es wirkt ebenfalls nicht giftig; im Harn wurde es nicht wieder gefunden.

---

*) Vergl. diese Annal. Bd. LV, S. 297.

12. *Carbolsäure.*

Diese im Castoreum vorkommende und dessen eigenthümlichen Geruch bedingende Substanz zeigte sehr giftige Eigenschaften. Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde, denen einige Tropfen desselben mit Wasser verdünnt gegeben wurden, starben constant unter Convulsionen nach Verlauf von höchstens einer Viertelstunde. Die Obduction ergab in keinem dieser Fälle beträchtliche anatomische Läsionen, aus welchen der Tod hätte erklärt werden können.

Es ist möglich, dafs das Castoreum einen Theil seiner medicinischen Wirksamkeit den kleinen Mengen von Carbolsäure verdankt, die es enthält. Leider ist es kaum möglich, auf experimentellem Wege bei hysterischen Individuen hierüber sicheren Aufschlufs zu erhalten. Die wenigen Versuche, die gemacht wurden, hatten günstigen Erfolg. Jedoch befinden sich, wie es bekannt ist, Hysterische nach jedem neuen Mittel besser.

Jedenfalls ist es sehr wünschenswerth, dafs hierüber eine grofse Reihe von Versuchen angestellt werden; für das kostbare Castoreum liefse sich vielleicht ein sehr billiges Surrogat auf diesem Wege gewinnen *).

13. *Alloxantin.*

In grofser Menge, zu 5—6 Grm., von Menschen eingenommen, fand sich als solches im Harn nicht wieder. Auch Alloxan konnte nicht nachgewiesen werden. Der Harn war sehr reich an Harnstoff; eine Umwandlung des Alloxantins in diese Substanz ist daher mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

14. *Harnstoff.*

Einem Menschen zu 3 Grm. gegeben, verwandelte sich nicht, wie erwartet wurde, in kohlensaures Ammoniak. Der

*) Vergl. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 360.

Harn blieb sauer, wie zuvor. Der Harnstoff wurde wohl als solcher wieder ausgeschieden.

15. *Phosphorige Säure und Arseniksäure.*

Bereits im Jahre 1844 wurden von Weigel und Krug in Cassel *) Versuche angestellt über die Wirkungen, welche die mit phosphoriger Säure oder Arseniksäure verunreinigte Phosphorsäure im thierischen Körper, namentlich in der Magenschleimhaut hervorbringt. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen, welche an Kaninchen gemacht wurden, bestanden der Hauptsache nach darin, dafs die reine Phosphorsäure in mäfsigen Gaben den Magen in keiner Weise angreife, dafs dagegen die mit phosphoriger Säure verunreinigte brandige Geschwüre der Magenschleimhaut erzeuge, die mit Arseniksäure vermengte aber schon bei sehr geringer Menge von Arseniksäure ($^1/_{12}$ Grn.) als tödtliches Gift wirke.

Das häufige Vorkommen der erwähnten Verunreinigungen in der officinellen Phosphorsäure, sowie die eigenthümlichen Krankheitserscheinungen, zu welchen die Phosphorpräparate, insbesondere die phosphorige Säure in den Zündholzfabriken seit einigen Jahren Veranlassung gaben, liefsen den Gegenstand wichtig genug erscheinen, um ihn einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden, um zu einfachen Resultaten zu gelangen, mit durchaus reinen, zu diesem Zwecke dargestellten Präparaten angestellt.

Versuche mit Arseniksäure.

A. Einem halb erwachsenen Kaninchen wurden gegen 2 Grm. einer verdünnten Lösung von reiner Arseniksäure in

*) Vergl. Casper's Wochenschrift f. Medic. 1844; Nr. 28. Archiv d. Pharmac. Oct. 1845.

den Magen gebracht. Dasselbe befand sich während 2 Stunden vollkommen wohl; am andern Morgen wurde es todt gefunden. Harn und Excremente waren in reichlicher Menge abgegangen. Bei der Obduction zeigte sich der Magen in seiner Textur unverändert, nur an einzelnen beschränkten Stellen fand sich eine leichte Gefäfsinjection. In den dünnen Gedärmen war ebenfalls nichts Abnormes wahrzunehmen, in den dicken dagegen erschienen die Fäcalstoffe dünnflüssig, die Schleimhaut war intensiv geröthet.

B. Ein junger Hund erhielt gegen 3 Grm. derselben Lösung. Das Thier verhielt sich Anfangs ruhig, fing sodann an zu brechen und entleerte auf diese Weise einen, jedoch nicht sehr beträchtlichen, Theil der eingegebenen Arseniksäure. Hierauf erholte es sich wieder und zeigte sich während zwei Stunden munter. Ueber Nacht war es jedoch gestorben. Durchfall hatte sich auch in diesem Falle eingestellt.

Der Magen war auch hier nur an wenigen circumscripten Stellen seiner Schleimhaut leicht geröthet. Der Dünndarm war mit einer weifsen schleimigen Schicht, die unter dem Mikroscop nur Cylinderepithelien wahrnehmen liefs, bedeckt. Der Dickdarm erschien vollkommen leer, die Schleimhaut desselben war stark geröthet.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Arseniksäure zwar giftig ist, jedoch weniger intensiv wirkt, als die arsenige Säure. Die bisherige Ansicht, welche der Arseniksäure heftigere Wirkungen zuschrieb, findet also nicht ihre Bestätigung.

Aufserdem unterscheidet sich die Wirkungsweise der Arseniksäure qualitativ in manchen Punkten von der der arsenigen Säure. Die erstere zeigt weniger örtlich reizende und ätzende Eigenschaften, ihre Wirkungen treten langsamer ein und werden zum Theil wahrscheinlich bedingt durch eine im Darmcanal vor sich gehende Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure. Hierfür spricht besonders der Umstand, dafs die Er-

scheinungen der localen Reizung sich im untersten Theil des Intestinaltractus einstellten, während der obere Theil, mit dem das Gift zunächst in Berührung kam, davon verschont blieb. Leider war die Menge des Harns in der Harnblase zu gering, als dafs sich die Gegenwart von arseniger Säure (und nicht von Arseniksäure) hätte nachweisen lassen.

Versuch mit arseniksaurer Kalkerde ($\dot{C}a^{3}\,\overset{.....}{As}$).

Das häufige Vorkommen dieser Substanz in manchen Mineralwässern und die defshalb von manchen Seiten her laut gewordenen Befürchtungen liefsen eine Prüfung der Wirkungsweise derselben auf den lebenden Organismus wünschenswerth erscheinen.

3 Grm. reiner arseniksaurer Kalkerde wurden einem erwachsenen Hunde eingegeben. Er blieb Anfangs ruhig und liefs nach zwei Stunden noch keine deutlichen Symptome von Krankseir wahrnehmen. Am andern Morgen war er jedoch gestorben. Dünnflüssige Fäcalstoffe waren auch in diesem Falle abgegangen.

Im Magen, welcher gegen 20 Grm. schleimiger, schwach sauer reagirender, von Galle gelb gefärbter Flüssigkeit enthielt, waren zahlreiche stark injicirte Stellen sichtbar; hin und wieder zeigten sich auch linsengrofse Ecchymosen. Im ganzen Darmtractus erschien die Schleimhaut geröthet, jedoch nirgend brandig zerstört.

Der arseniksaure Kalk äufsert also, *in gröfseren Gaben* wenigstens, giftige Wirkungen, wahrscheinlich aber nur in Folge vorhergehender Zersetzung. Oertlich scheint er stärker zu reizen, als verdünnte Lösungen der freien Arseniksäure.

Versuche mit phosphoriger Säure.

A. Einer Taube wurde eine diluirte wässerige Lösung von beiläufig 0,5 Grm. trockener phosphoriger Säure in den Magen

gespritzt. Das Thier blieb Anfangs unverändert; nach einer Viertelstunde stellten sich Respirationsbeschwerden ein, welche jedoch von Zeit zu Zeit nachliefsen. Sodann wurde das Thier unruhig, bekam Herzpalpitationen, fiel auf die Seite, richtete sich wieder auf und verschied endlich nach einer Stunde.

Die Lungen und Luftwege waren, abgesehen von einzelnen nadelkopfgrofsen, stark injicirten Stellen, gesund. Die innere Auskleidung des Magens erschien grün gefärbt, was indefs oft bei Vögeln wahrgenommen wird. Spuren von Entzündung, wie sie von Weigel und Krug beobachtet wurden, zeigten sich weder hier, noch im Drüsenmagen, noch im übrigen Darmcanal.

B. Einem Meerschweinchen wurde dieselbe Menge eingegeben. Das Thier bekam Zuckungen, es trat Schaum aus den Nasenöffnungen und der Tod erfolgte nach einigen Minuten.

Ein Theil der Flüssigkeit war in die Luftröhre gelangt und hatte Erstickung zu Wege gebracht.

C. Einer grofsen Katze wurde 1 Grm. phosphoriger Säure in verdünnter Lösung in den Magen gespritzt. Beim Herausziehen der elastischen Röhre flofs auch hier wahrscheinlich ein Theil der Flüssigkeit in die Luftwege. Das Thier blieb Anfangs ruhig; bekam sodann Respirationsbeschwerden und fing an zu geifern. Später wurde die Athemnoth gröfser und der Tod erfolgte nach 36 Stunden. Der Magen erschien auch hier nicht wesentlich verändert, eben so wenig der Darmcanal. In der Luftröhre und den Bronchien dagegen hatten sich entzündliche Ausschwitzungen gebildet. Die Lungen waren normal. Es läfst sich schwer entscheiden, wie viel jene Exsudate, die wahrscheinlich einigen in die Luftwege gerathenen Tropfen der phosphorigen Säure ihre Entstehung verdankten, zum Eintreten des Todes beigetragen haben; jedenfalls waren sie nicht

die alleinige Ursache desselben. Ueberdiefs fehlten sie bei der Taube gänzlich.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die phosphorige Säure giftige Eigenschaften besitzt, dafs aber die heftige Reizung der Magenschleimhaut, welche von Weigel und Krug beschrieben wurde, wenigstens nicht immer als Folge derselben wahrgenommen wird.

Nicht ohne Interesse ist es, dafs die Analogie zwischen Phosphor und Arsenik sich auch in ihren Wirkungen auf lebende Geschöpfe ausspricht. Die niedrigeren Oxydationsstufen beider, die arsenige und die phosphorige Säure wirken am nachtheiligsten, während von den höchsten die Arseniksäure wenigstenstens relativ gelinde, die Phosphorsäure aber unschädlich sich erweist.

Notiz über die Zusammensetzung des Chinons.

Aus den Resultaten seiner Analysen von Chinon berechnete Woskresensky für diesen Körper die relative Aequivalentzusammensetzung $= C^3 HO$. Nach einer von mir angestellten Analyse, wobei ich, wahrscheinlich durch Anwendung eines durch Schmelzung schon veränderten Chinons, einen höheren Kohlenstoffgehalt bekam, glaubte ich, in Uebereinstimmung mit seinen Verwandlungen, für diesen Körper die Formel $C^{25} H^8 O^8$ annehmen zu müssen. — In den Comptes rendus von 1845, p. 1417, macht Hr. Laurent bekannt, dafs nach seiner Analyse das Chinon nur 24 Atome Kohlenstoff enthalte. Auf meine Bitte ist von Dr. Städeler diese Angabe geprüft und in der That durch zwei Analysen als vollkommen richtig bestätigt worden.

Das Chinon hat also die ursprünglich von Woskresensky gefundene procentische Zusammensetzung und ist $= C^{24} H^8 O^8$, womit auch die von mir selbst gefundenen Zahlen für die Zusammensetzung aller seiner Verwandlungsproducte viel besser, als mit der früher von mir angenommenen Formel übereinstimmen. *W.*

Ueber den Einflufs der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen;

von *Justus Liebig.*

Wenn man verwitterte Oxalsäure mit ihrem gleichen Gewichte Alkohol übergiefst, so nimmt diese Flüssigkeit eine gewisse Menge davon auf, in der Wärme weit mehr als in gewöhnlicher Temperatur. Sättigt man den Alkohol in der Wärme damit und läfst die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt ein Theil Oxalsäure wieder heraus. Diese Thatsachen sind so bekannt, dafs sie kaum verdienten besonders erwähnt zu werden, wenn diese Auflösung die ebenerwähnten Eigenschaften nicht allmählig verlöre. Wenn in der That eine in der Siedhitze gesättigte Auflösung von Oxalsäure in Alkohol, die also beim Erkalten eine grofse Menge Krystalle absetzt, längere Zeit an einem 40—50° warmen Orte stehen gelassen wird, so nimmt nach mehreren Tagen, beim Erkalten, die Menge der sich absetzenden Krystalle ab und nach Verlauf mehrerer Monate liefert dieselbe Flüssigkeit keine Krystalle mehr. Zu dieser Zeit und noch weit früher läfst sich nachweisen, dafs sich in der Lösung eine beträchtliche Menge Oxalweinsäure und Oxaläther befindet, so viel am Ende von letzterem, dafs er sich durch Zusatz von Wasser in den bekannten ölartigen schweren Tropfen abscheidet. Sättigt man die

Flüssigkeit mit Kreide, so bleibt eine Menge Kalk als oxalweinsaurer Kalk gelöst, vermischt man sie mit Ammoniak, so erhält man eine reichliche Quantität Oxamid. In ganz gleicher Weise verhält sich Hippursäure. Aus einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt diese Säure in den bekannten langen Nadeln. Bleibt aber die Auflösung wochen- und monatelang an einem warmen Orte stehen so ändert sich die Form der sich absetzenden Krystalle auf eine augenfällige Weise, die Nadeln werden immer kürzer, es scheidet sich die Säure später in blumenkohlähnlichen krümlichen Massen ab, an welchen eine Form nicht mehr erkennbar ist; zuletzt sieht man Krystalle entstehen, die in gelinder Wärme ölartig schmelzen und die alle Eigenschaften des Hippursäureäthers besitzen.

Nicht alle Säuren verwandeln sich in Berührung mit Alkohol unter gleichen Verhältnissen in einen Aether. Man kann Benzoësäure mit Alkohol wochenlang in der Wärme stehen lassen, ohne dafs die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle verändert oder vermindert erscheinen; wenn man aber einer in der Wärme gesättigten Auflösung dieser Säure in Alkohol, die beim Erkalten zu einem festen Brei erstarrt, einige Tropfen rauchende Salzsäure, oder besser etwas Alkohol, zusetzt, den man mit salzsaurem Gas gesättigt hat, und diese Mischung 8 bis 14 Tage in gelinder Wärme stehen läfst, so verliert sie das Vermögen Krystalle beim Erkalten abzusetzen, gänzlich. Der gröfste Theil der Benzoësäure ist alsdann in Benzoëäther übergegangen. Beim Zusatz von Wasser und kohlensaurem Natron, um die Salzsäure und freie Benzoësäure hinwegzunehmen, scheidet sich beim gelinden Erwärmen der Benzoëäther in klaren ölartigen Tropfen ab, die sich beim Erkalten auf dem Boden sammeln. Ich finde das Verhalten der Salzsäure bemerkenswerth, da die Wirkung der vorhandenen, sehr kleinen Menge, der des Stickoxydgases in der Schwefelsäurebildung ähnlich zu seyn scheint. Man weifs, dafs das Chlorbenzoyl in Alkohol gebracht sich augenblicklich in Salzsäure

und Benzoëäther damit umsetzt und es ist nicht unmöglich, dafs die bis jetzt räthselhafte Wirkung, welche diese Wasserstoffsäure an der Bildung vieler Aetherarten nimmt, auf der Bildung von Chlorverbindungen beruht, durch deren Zersetzung mit Alkohol die Salzsäure immer wieder frei wird, so zwar, dafs eine kleine Menge zur Verwandlung unbegrenzter Mengen Säure und Aether dienen kann. Ich will übrigens nicht leugnen, dafs dieser Vorgang noch andere Erklärungsweisen zuläfst.

Die Bildung des Essigäthers und Oenanthsäureäthers beim Lagern der Weine scheint auf eine ganz ähnliche Weise vor sich zu gehen. Es ist bekannt, dafs die bouquetreichen Weine, wenn sie der Destillation unterworfen werden, einen übelschmeckenden Rückstand und ein alkoholreiches Destillat liefern, und dafs durch Zusammenmischen beider eine Flüssigkeit erhalten wird, die in ihrem Geschmack dem ursprünglichen Wein nicht entfernt gleicht. Geiger hat die Beobachtung gemacht, dafs wenn das Destillat mit dem Rückstand gemischt mehrere Jahre an einem kühlen Orte sich selbst überlassen bleibt, der ursprüngliche Wein wiederhergestellt wird, und im Geschmack und Geruch kaum ein Unterschied wahrnehmbar ist. Was man die „Blume" des Weins nennt, scheint hiernach auf der Bildung von ätherartigen Verbindungen zu beruhen und es läfst sich hoffen, dafs durch eine genaue Untersuchung die Natur derselben ermittelt werden wird; dafs sie künstlich darstellbar sind, ist kaum zu bezweifeln.

Ein Mittel zur Entsäuerung alter abgelagerter Rheinweine;

von *Demselben*.

Die meisten Rheinweine, selbst von den günstigsten Jahrgängen und den besten Lagen, enthalten eine gewisse Menge

freier Weinsäure, von deren Anwesenheit viele ihrer wesentlichen Eigenschaften abhängig sind. Der Saft aller Traubensorten enthält saures weinsaures Kali (Weinstein), der Saft der am Rheine wachsenden Rieslingtrauben ist in guten Jahren damit gesättigt. Wenn der Most von dieser Traubensorte in Gährung übergeht, so verliert im Verhältnifs als der Alkoholgehalt desselben zunimmt der Weinstein seine Löslichkeit in dieser Flüssigkeit. Ein Theil davon scheidet sich mit der Hefe ab, in welcher man mit dem Microscope, häufig schon mit blofsem Auge, deutliche Krystalle von Weinstein wahrnimmt. Dieser Absatz von Weinstein nimmt in den ersten Jahren beim Lagern zu, die Wände der Fässer bedecken sich mit einer krystallinischen Kruste dieses Salzes, dessen Menge sich eine Zeitlang beständig vermehrt. Die Ursache dieser Zunahme ist einleuchtend. In den ersten Jahren ist die Verdunstung des Weins, namentlich in neuen Fässern, besonders beträchtlich, und da die Fässer, um der Verderbnifs des Weins zu begegnen, stets voll erhalten werden müssen, so wird bei jedesmaligem Auffüllen in dem Wein, der hierzu dient, eine neue Quantität Weinstein hinzugefügt. Bei weiterem Verdunsten setzt sich dieser Weinstein krystallinisch ab. Dieser Absatz hat aber eine Grenze. Bei dem Auffüllen empfängt nämlich der Wein eine gewisse Menge freier Weinsäure, der Wein wird reicher an dieser Säure, und erhält damit bei einem gewissen Punkte der Concentration das Vermögen, den abgesetzten Weinstein wieder aufzulösen. Beim Lagern vieler, namentlich edler, Weine verschwindet bei einem gewissen Zeitpunct der Weinstein wieder. Bei fortdauerndem Auffüllen nimmt die Säuremenge in gleichem Verhältnifs zu, der Geruch und Geschmack des Weins veredelt sich, aber der Gehalt an Säure macht denselben für den Genufs minder angenehm. Für die Liebhaber und die Weinproducenten dürfte deshalb ein Mittel willkommen seyn, mit dessen Hülfe man die freie Weinsäure hinwegnehmen kann, ohne dafs die Qualität des Weins in

irgend einer Weise dadurch geändert wird. Dieses Mittel ist reines, neutrales, weinsaures Kali. Für die Chemiker bedarf es in Beziehung auf die Wirkung desselben auf eine Flüssigkeit, welche freie Weinsäure enthält, keiner weiteren Auseinandersetzung. Wenn dieses Salz in concentrirter Lösung zu einer solchen Flüssigkeit gesetzt wird, so entsteht der schwerauflösliche Weinstein (1 Theil davon bedarf 180 bis 200 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu seiner Auflösung), die freie Weinsäure verbindet sich mit dem neutralen Salze und scheidet sich als saures Salz aus der Flüssigkeit aus.

Setzt man zu 100 Theilen einer Flüssigkeit, welche 1 Gewichtstheil freier Weinsäure enthält, 1½ Gewichtstheile neutrales, weinsaures Kali zu, so scheiden sich in der Ruhe bei 18—19° C. zwei Gewichtstheile Weinstein krystallinisch aus und die Flüssigkeit enthält jetzt ½ Gewichtstheil Weinstein gelöst, worin sich nur 0.2 Gewichtstheile der ursprünglich freien Weinsäure befinden. In diesem Fall scheiden sich 0,8 der freien Weinsäure aus der Flüssigkeit aus. Wäre die Flüssigkeit, welche die freie Weinsäure enthielt, mit Weinstein gesättigt gewesen, so würde sich der ganze Ueberschufs der freien Weinsäure mit dem zugesetzten weinsauren Kali vollkommen abgeschieden haben.

Da nun die alten Weine mit Weinstein gesättigt sind, so sieht man ein, dafs man im Stande ist, durch verhältnifsmäfsigen Zusatz von neutralem weinsaurem Kali, alle freie Säure abzuscheiden. Es giebt kein Mittel, welches dem ebenangeführten an Wirksamkeit gleichsteht. Man kann mit Leichtigkeit durch Alkalien und alkalische Erden die Säuren im Wein neutralisiren, aber diefs kann nicht geschehen, ohne die Qualität des Weins wesentlich zu ändern. Setzt man, wie diefs am Rheine häufig geschieht, dem Wein Pottasche zu (gewöhnlich wendet man eine gesättigte Auflösung in Zuckersyrup hierzu an), so wird der Wein an Salzen reicher, die Säure wird abgestumpft, aber sie bleibt im Wein in der Form von neutralem weinsaurem Kali.

Wendet man Kalk an, so erhält der Wein einen den Kennern leicht bemerklichen Kalkgeschmack. Durch die Wirkung der Alkalien und des Kalks wird eine Verbindung in dem Weine zerstört, welche wesentlichen Antheil an seinem Geschmacke hat, der Wein wird flatt und er verliert sein Aroma; ein neutrales Salz, wie das weinsaure Kali, ist auf die im Weine enthaltenen Verbindungen ohne Einflufs. Ich habe dieses Mittel an einem Weine vom Jahr 1841 in Anwendung gebracht und es war die Verbesserung des Weins, welche dadurch erzielt wurde, im höchsten Grade auffallend. Nach dem Zusatz von 7 Grammen chemisch-reinen weinsauren Kali's auf 1 hessische Mafs (2 Litres) schied sich eine Masse Weinstein ab und nach acht Tagen war der Wein an Lieblichkeit und mildem Geschmack einem südlichen Weine gleich, ohne irgend eine der Tugenden, welche den Rheinwein auszeichnen, verloren zu haben.

Der Herbst 1846 hat vielen Weinproducenten Veranlassung geboten, sich zu überzeugen, in welch hohem Grade der Wein, zu ihrem und zum Vortheil der Weinconsumenten, verbessert wird, wenn man dem *Moste vor der Gährung* 6 bis 10 Procente reinen Zucker zusetzt, wenn man also dem Safte den mangelnden Hauptbestandtheil giebt, den eine kräftigere Sonne unzweifelhaft in gröfserer Menge erzeugt haben würde. Ich fühle ganz, wie verfänglich es ist, den Weinproducenten gegenüber den Zuckerzusatz zum Moste zu empfehlen, aber alle Chemiker und alle diejenigen, welche sich nicht abhalten liefsen, einen vergleichenden Versuch zu machen, sind darüber vollkommen einverstanden, dafs der Zucker in schlechten Jahrgängen, der Theorie und Praxis gemäfs, das einzige Mittel ist, um einen trinkbaren Wein aus einem Moste zu erzielen, der ohne denselben keinen geniefsbaren Wein geliefert haben würde. Die Besorgnifs der meisten Weinbergsbesitzer, welche sie vorzüglich zu Gegnern dieser wahren Verbesserung macht, dafs nämlich durch den Zuckerzusatz der Werth der guten und der schlechten Wein-

bergslagen ausgeglichen werde, dafs also mit Zuhülfenahme dieses Mittels aus schlechten Lagen dieselben Weine erzielt werden könnten, wie aus guten oder den besten, ist völlig ungegründet. Wenn zwei Weinberge in einem guten Jahrgang Weine von ungleicher Qualität produciren, so bleibt sich der Unterschied gleich, wenn dem in einem schlechten Jahrgang in beiden gewonnenen Moste eine gleiche Quantität Zucker zugesetzt wird. Die bessere Lage liefert in diesem Fall stets einen besseren Wein. Der Grund hiervon ist jedem einleuchtend, welcher in Betracht zieht, dafs der Weingeistgehalt allein für die Qualität nicht entscheidend ist. Wäre der Weingeist ein Mafs für den Werth des Weins, so würden der Scharlachberger und manche Pfälzer Weine den meisten Rheingauer Weinen vorangestellt werden müssen.

Die folgende Tabelle, welche wir den gewissenhaften und sorgfältigen Versuchen Geigers verdanken, dürfte für jedermann überzeugend seyn.

100 Wein vom Jahr 1822 enthielten an absolutem Weingeist und hinterliefsen nach dem Abdampfen an trocknem Rückstand:

Ort	Traubensorte	Spec. Gew.	Absol. Weingeist	Trockner Rückstand
Steinberg	Riesling	1,0025	10,87	9,94
Rüdesheim	Riesling, Orleans	1,0025	12,65	5,39
Markobrunn	Riesling	0,9985	11,6	5,10
Geisenheim	„	0,9935	12,6	3,05
Dienheim	„	0,9925	9,84	2,18
Weinheim, Hubberg,	Riesl.	0,9925	11,7	2,18
Worms, Liebfrauenmilch,	„	0,9930	10,62	2,27
Bingen Scharlachberg	Riesl.	nicht best.	12,1	nicht best. *)
Eisler, Kleinberger u. Riesl.		„	11,9	„
Wiesbaden Neroberg	Riesl.	0,9950	10,83	2,78
Wiesloch	Riesling	0,9945	9,83	2,18

*) Der Alkoholgehalt der beiden Binger Weine ist von Geromont in dem hiesigen Laboratorium bestimmt.

Aus der obigen Tabelle, in welche ich vorzugsweise Weine von derselben Traubensorte aufgenommen habe, und aus den bekannten Preisen derselben ergiebt sich, dafs der Alkoholgehalt der geschätztesten Weine durchaus nicht im Verhältnifs zu ihrem Handelswerthe steht. Der Alkohol ist ein Factor der Werthbestimmung, aber nicht der einzige entscheidende Factor.

Wirft man einen Blick auf die obige Tabelle, so fällt sogleich in die Augen, dafs die edelsten Weine eine weit gröfsere Menge von festen Substanzen gelöst enthalten, als wie geringere Sorten, ja, dafs das Gewicht des Rückstandes, den diese Weine nach dem Verdampfen hinterlassen (in der Tabelle sind sie nach der Werthschätzung geordnet), einen weit sichereren Anhaltspunct zur Beurtheilung ihres Handelswerthes abgiebt, als wie die Alkoholbestimmung; diese Substanzen sind es, welche die Säure im Weine verhüllen und ihr die Schärfe im Geschmack nehmen, sie geben dem Weine die dickliche, markige, ölige Beschaffenheit.

Unter den in dem Weine vorhandenen extractartigen Materien befindet sich in jungen Weinen Zucker, der beim Lagern allmälig verschwindet und aufserdem noch einige wenig gekannte gummiartige Stoffe, die beim Abdampfen des Weins sich mit grofser Leichtigkeit bräunen. Auf die Gegenwart dieser Stoffe im Wein scheint vorzugsweise die Bodenbeschaffenheit und Lage des Weinbergs von Einflufs zu seyn,' und es ist einleuchtend, dafs durch den Zucker die Eigenthümlichkeiten, welche von den letzteren abhängig sind, nicht ersetzt werden können. In Dürkheim wird man also in mittleren oder schlechten Jahrgängen durch Zusatz von Zucker zum Moste einen weit besseren Wein, aber immer nur einen besseren Dürkheimer, in Worms eine bessere Liebfrauenmilch, in Weinheim einen besseren Hubberger, aber niemals einen Steinberger, Rüdesheimer oder eine andere Weinsorte erzielen, und in dieser Beziehung kann die Anwen-

dung des Zuckers merkantilisch keinen Nachtheil haben. Ich bin vollkommen des Widerspruchs der meisten Weinproducenten gewärtig, aber eben so gewifs, dafs in einem Menschenalter in schlechten Jahrgängen (in guten wäre bei einem Zuckergehalt im Moste von 20—25 pC. ein Zuckerzusatz absurd) längs des ganzen Rheins diese Verbesserung ganz allgemein im Gebrauche seyn wird und dafs die Nachkommen über die Bedenklichkeiten und Einwürfe ihrer Vorfahren lächeln werden. Die Natur erzeugt keinen Wein, es ist immer der Mensch, der ihn fabricirt, der durch die künstlichen Mittel der sogenannten Veredelung die Naturkräfte nach seinen Zwecken lenkt und wirken läfst.

In dem Voranstehenden habe ich erwähnt, dafs das neutrale weinsaure Kali ein Mittel ist, um in dem abgelagerten Weine die freie Säure hinwegzunehmen, aber es ist von Wichtigkeit, durch besondere Versuche die Menge dieses Salzes, welche hierzu nöthig ist, im Kleinen zu bestimmen, ein grofser Ueberschufs desselben würde auf den Geschmack des Weins von Einflufs seyn.

Es mufs hier ganz besonders hervorgehoben werden, dafs die freie Säure vor der Gährung nicht hinweggenommen werden darf, weil sie es ist, von deren Anwesenheit in der Gährung und im Lagern der Geschmack und die Haupteigenschaften des Weins abhängig sind. Wenn diese Säure vor der Gährung neutralisirt wird, so wird die Gährung damit nicht aufgehalten, aber man erhält eine gegohrne Flüssigkeit, welche dem Weine nicht mehr gleicht, die auch beim Lagern den ihr zukommenden Geruch und Geschmack nicht erhält.

Durch eine besondere Gährungsweise wird in Frankreich, namentlich bei den Bordeauxweinen, ein künstliches und zwar ein flüchtiges Bouquet erzeugt, indem man die Gährung in den ungekelterten Trauben bei ziemlich hoher Temperatur und bei sehr wenig beschränktem Luftzutritt vor sich gehen läfst. In den meisten Bordeauxweinen ist dieses flüchtige Bouquet Essig-

Ueber die Verschiedenheit der durch Gährung aus dem Zucker erzeugten und der in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Milchsäure;

von *H. Engelhardt.*

In Gemeinschaft mit Hrn. Maddrell habe ich früher *) eine Abhandlung über die durch Gährung aus dem Zucker erhaltene Milchsäure publicirt. Herr Professor Liebig, welcher in seiner Untersuchung : „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches“ **), auch den Wassergehalt des Zink- und Kalksalzes der in derselben enthaltenen Milchsäure anführt, macht schon darauf aufmerksam, dafs dieser mit dem von uns gefundenen nicht übereinstimmend sey. In einer Anmerkung bemerkt derselbe, es sey möglich, dafs die Abweichung in dem Wassergehalte darauf beruhe, dafs die Salze der Milchsäure der Fleischflüssigkeit durch Verdampfen und nicht durch Abkühlung krystallisirt erhalten worden seyen. Diefs zu ermitteln, unternahm ich eine nähere Untersuchung dieser und anderer Verhältnisse, und bin zu Resultaten gelangt, welche die Existenz zweier isomeren Modificationen der Verbindung: $C_6 H_5 O_5$ sehr wahrscheinlich machen, oder vielleicht in der ein- und zweibasischen Natur dieser Säure ihre Erklärung

*) Diese Annalen. Bd. LXIII. S. 83.

**) Ebendaselbst. Bd. LXII. S. 329 u. 30.

finden werden. Die geringe Menge von milchsauren Salzen aus der Säure des Fleisches, welche mir Herr Professor Liebig zur Verfügung zu stellen im Stande war, und die mir leider abgehenden Einrichtungen, mir neues Material darstellen zu können, tragen die Schuld, dafs ich einem Andern es überlassen mufs, diese höchst interessante Arbeit weiter fortzusetzen und zu dem erwünschten Ziele zu führen. Eine Vergleichung der Zersetzungsproducte dieser beiden Säuren und ihrer Salze bei höherer Temperatur wird hierzu am geeignetsten seyn; ich bin augenblicklich mit dem Studium der Zersetzungserscheinungen der aus dem Zucker erhaltenen Milchsäure und ihres Kupfersalzes beschäftigt, werde bald darüber Mittheilung machen, um so zur definitiven Feststellung der betreffenden Frage mitwirken zu können. Vorläufig sey nur bemerkt, dafs ich von den von Pelouze*) angegebenen abweichende Resultate der Zersetzung des milchsauren Kupferoxyds erhalten habe. Es entsteht Aldehyd, eine neue wohlcharacterisirte Säure und es destillirt viel Milchsäure unverändert über; das letztere findet auch bei der reinen Milchsäure statt und bildet sich, wie die genauesten Untersuchungen durch Verbrennung der entwickelten Gase und eudiometrische Messungen zeigen, kein Kohlenwasserstoff, sondern nur Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Die Säuren aus dem Fleisch und dem Zucker zeigen isolirt, soweit ich sie untersucht, keine Verschiedenheit; beide lösen sich in Weingeist, Aether und Wasser sehr leicht, sind nicht krystallisirbar. Sie werden aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; ihre Natronverbindung verhält sich ebenfalls zu Lösungsmitteln ganz gleich, auch entsteht das Zinnsalz auf dieselbe Weise und ist mit denselben physikalischen Eigenschaften begabt.

---

*) Diese Annalen. Bd. LIII. S. 123.

Ich komme nun auf die von mir gefundenen Verschiedenheiten:

Die folgenden Salze zeigen, aus Wasser krystallisirt, verschiedenen Wassergehalt, der von denen aus der Säure des Fleisches viel hartnäckiger zurückgehalten wird, und verschiedene Zersetzungstemperaturen, sehr abweichende Löslichkeitsverhältnisse und äufsere Eigenschaften. Die zur Darstellung verwandten Säuren waren durch Aether gereinigt. Der Einfachheit wegen will ich die Säure aus dem Fleisch mit a. Milchsäure, die aus dem Zucker mit b. Milchsäure, bezeichnen.

Die untersuchten Salze waren vollkommen rein, was sowohl eine sorgfältige Prüfung, als einzelne Basenbestimmungen beweisen. Verbrennungen zu machen hielt ich für überflüssig, da ich mich ja eines Materials bediente, dessen Säuren schon früher als in der Zusammensetzung identisch erkannt worden waren.

Kalksalz. Das Salz der a. Milchsäure, aus Wasser krystallisirt, enthält stets 4, das der b. Milchsäure 5 Aequivalente Wasser, aber paradox erscheint, jedoch haben es mehrere Versuche dargethan, dafs beide aus Weingeist krystallisirt die letztere Aequivalentenzahl, nämlich 5 enthalten, und krystallisirt man das aus Weingeist erhaltene Salz der a. Milchsäure aus Wasser um, so enthält es nun wieder 4 Aequivalente Wasser. Es mufs das Salz der a. Milchsäure viel länger auf 100° erhalten werden, als das der b. Milchsäure, ehe es alles Wasser abgiebt. Es löst sich wie dieses in jedem Verhältnifs in kochendem Alkohol und kochendem Wasser, jedoch sind 12,4 Theile kaltes Wasser zur Lösung erforderlich, wohingegen das Salz der b. Milchsäure nur 9,5 Theile bedarf. Die physikalischen Eigenschaften stimmen in Allem überein, die Krystalle und ihre Gruppirungen bieten kein Kriterium dar.

Analyse. Salz der a. Milchsäure.

Wasserbestimmungen.

Aus Wasser durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

I. 1,344 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,354 Wasser = 26,339 pC.
II. 0,7115 „ „ „ „ „ 0,177 „ = 24,877 „
III. 0,8135 „ „ „ „ „ 0,2025 „ = 24,892 „
IV. 0,815 „ „ „ „ „ 0,2115 „ = 25,939 „
V. 0,499 „ „ „ „ „ 0,127 „ = 25,451 „

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

VI. 0,6395 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,1635 Wasser = 25,566 pC.

Aus kochendem Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

VII. 0,807 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,2335 Wasser = 28,933 pC.
VIII. 0,568 „ „ „ „ „ 0,165 „ = 29,049 „

Kalkbestimmungen. Sie wurden auf trocknem Wege durch Ueberführung des Salzes in CaO, SO_3 vorgenommen. Es zeigten sich beim Glühen dieselben Erscheinungen wie beim Salz der b. Milchsäure: Ein starkes Aufblähen und ein characteristischer Geruch.

I. 0,5715 Gr. Subst. III. lieferten 0,350 CaO, SO_3 = 25,214 pC. CaO.
II. 0,465 „ „ V. „ 0,288 „ = 25,506 „ „

Salz der b. Milchsäure.

Wasserbestimmungen.

Aus Wasser durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

I. 0,920 Gr. Subst. verloren bei 100° 0,262 Wasser = 28,478 pC.

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

II. 4,4295 Gr. Subst. verl. bei 100° 1,294 Wasser = 29,230 pC.

Aus Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

III. 1,068 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,313 Wasser = 29,300 pC.

5 Aequivalente Wasser verlangen 29,220 pC.
4 „ „ „ 24,828 „
Das wasserfreie Salz 25,688 CaO.

Bittererdesalz. Das Salz der a. Milchsäure löst sich viel leichter in Wasser und Weingeist, als das der b. Milchsäure; auch ist es in seiner äufsern Beschaffenheit von diesem sehr verschieden. Ebenso fand ich 4 Aequivalente Wasser bei ersterem, wohingegen letzteres nur 3 hat. Da ich jedoch, obgleich

eine Controle durch eine Basenbestimmung dasselbe Resultat lieferte, mit einer zu geringen Menge zu arbeiten genöthigt war, so kann diesen Versuchen kein besonderer Werth beigelegt werden.

Zinksalz. Das Salz der beiden Säuren kann ebensowenig, unter gleichen als verschiedenen Bedingungen krystallisirt, mit demselben Wassergehalt erhalten werden; das der a. Milchsäure enthält stets 2, das der b. Milchsäure stets 3 Aequivalente Wasser. Die Verschiedenheit ist durchaus constant. Aufser dieser Abweichung in dem Wassergehalt der Salze zeigt sich auch ein bedeutender Unterschied in der Art und Weise wie sie diesen verlieren. Während nämlich das Salz der b. Milchsäure bei 100° sein Wasser in kurzer Zeit abgiebt, so braucht das der a. Milchsäure viele Stunden (in einem Fall waren 9 erforderlich), ehe es ein constantes Gewicht zeigt. Auch kann das Salz der b. Milchsäure bis 210° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, das der a. Milchsäure erlitt von 100—150°, bei welcher Temperatur es nur kurze Zeit erhalten, einen Verlust von 1,157 pC. und das Luftbad roch empyreumatisch. Mit am auffallendsten ist der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen. Das Salz der a. Milchsäure löst sich nämlich in 2,88 Theilen kochendem und 5,7 Theilen kaltem Wasser, in 2,23 Theilen kaltem, in fast ebensoviel kochendem Alkohol *). Das Salz der b. Milchsäure in 6 Theilen kochendem und 58 Theilen kaltem Wasser, und ist in Alkohol fast unlöslich. Das Salz der a. Milchsäure setzt sich aus der erkalteten Lösung in matten, nicht bestimmt gruppirten, äufserst dünnen Nädelchen ab, welche Aggregate zu einem Krystallbrei zerfallen, so wie man das Gefäfs berührt. Die Krystallmassen des Salzes der b.

*) Dieser Umstand mufste es defshalb auch dem Herrn Prof. Liebig vortheilhafter erscheinen lassen, zur Gewinnung der Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit sich statt des Zink- des Kalksalzes zu bedienen; bei der b. Milchsäure würde ein umgekehrtes Verhältnifs stattfinden.

Milchsäure sind gewöhnlich stark glänzend und erscheinen als Krusten, seltener als verworrenes Aggregat gröfserer nadelförmiger Krystalle

Ich will nur einige Zahlen für das Salz der a. Milchsäure angeben :

I. 0,380 Gr. durch Abkühlung krystallisirter Salze verloren bei 100° 0,049 Wasser = 12,895 pC.

II. 0,521 Gr. durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes 0,070 Wasser = 13,430 pC.

Mit I. wurde eine Zinkoxydbestimmung durch Glühen und Behandeln mit Salpetersäure, welche Methode nach mehreren Versuchen sehr genaue Resultate liefert, vorgenommen. Es zeigten sich auch hier beim Glühen dieselben Erscheinungen, wie beim Salz der b. Milchsäure: das Salz bläht sich auf und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch.

0,330 Gr. Substanz gaben 0,110 Zinkoxyd = 33,333 pC.

Die Formel ZnO, C_6 H_5 O_5 + 2 HO verlangt 12,901 pC. Wasser, die des wasserfreien Salzes 33,349 pC. Zinkoxyd.

Nickelsalz. Ich fand, dafs das Salz der a. Milchsäure die 3 Aequivalente Wasser, welche es enthält, schon bei 100° verliert, was durch eine Basenbestimmung bestätigt wurde, während das Salz der b. Milchsäure das dritte Aequivalent erst bei 130° abgiebt. Es gilt jedoch leider auch hier dieselbe Bemerkung wie beim Bittererdesalz.

Kupfersalz. Dieses unterscheidet sich sehr wesentlich. Die physikalischen Eigenschaften lassen schon durchaus keine Annahme der Identität zu. Das Salz der a. Milchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, matten, himmelblauen Wärzchen, während das der b. Milchsäure in ziemlich grofsen, wohlausgebildeten, stark glänzenden, dunkler blau oder grünlich aussehenden Krystallen erscheint. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr verschieden. Das letztere löst sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen kochendem Wasser, in 115 Theilen kaltem und

26 Theilen kochendem Alkohol. Das erstere in 1,95 Theilen kaltem, in 1,24 Theilen kochendem Wasser und viel leichter in Alkohol. Der Krystallwassergehalt, das Verhalten über Schwefelsäure, bei 100° und höherer Temperatur, ist ebenfalls sehr abweichend. Das Salz der b. Milchsäure enthält 2 Aequivalente Wasser, welche in kurzer Zeit über Schwefelsäure, ohne dafs es, sein Ansehen verändert, weggehen. Diefs ist auch der Fall, wenn man es einer Temperatur von 100° aussetzt. Sein Zersetzungspunct liegt zwischen 200—210°, bei welcher Temperatur es sich entzündet und verglimmt; es bleibt metallisches Kupfer zurück. Unter dieser Temperatur kann es noch so lange erhalten werden, ohne dafs es sich nur im mindesten verändert; es löst sich leicht und vollständig wieder in Wasser u. s. w. auf. Ueber die Aequivalentenzahl Wasser des Salzes der a. Milchsäure kann nicht mit Gewifsheit entschieden werden, wie aus den unten anzuführenden Analysen sich ergeben wird. Ueber Schwefelsäure hatte dasselbe nach mehreren Wochen nur einen geringen Theil verloren (II. 3,7 pC.), war zusammengesindert und hatte seine blaue Farbe in eine bräunliche umgeändert. (Ich vermuthete, es habe etwas Schwefelsäure diese auffallende Veränderung bewirkt, allein es war keine Spur davon nachzuweisen.) Bei 100° nahm diese, sowie eine nicht über SO_3 gestandene Portion eine grünliche Farbe an, und wurde das Salz, nachdem es constantes Gewicht gezeigt, längere Zeit im Luftbad einer Temperatur von 140° ausgesetzt, so erlitt es abermals einen bedeutenden Gewichtsverlust (in einem Falle 14 pC.), und nun mit Wasser behandelt blieb eine bedeutende Menge rothes Kupferoxydul zurück. (Es löste sich leicht in Salzsäure, gab, mit Wasser verdünnt, Flitter von Kupferchlorür, mit Ammoniak eine farblose, an der Luft tief blau werdende Lösung.) Alles Erscheinungen, die, wie angeführt, das andere Kupfersalz nicht zeigt.

Analysen.

Wasserbestimmungen.

I. 0,675 Grm. lufttrocknes Salz bei 100°, bis Gewicht constant blieb, wozu viele Stunden erforderlich waren, behandelt (es hatte blofs die Farbe verändert, war nicht gesindert), verloren 0,0605 Grm. Wasser = 8,956 pC.

II. 0,621 Grm. zuerst über Schwefelsäure, wo es oben angegebenen Verlust erlitten, dann bei 100° behandelt, ergaben in Summa eine Abnahme von 0,0595 = 9,581 pC.

Diese gefundenen Quantitäten stimmen zwar gut unter sich überein, jedoch entsprechen sie keinem einfachen atomistischen Verhältnifs.

2 Aequivalente verlangen 12,980 pC.

1 Aequivalent 6,937 pC.

Zur Controle, ob alles Krystallwasser bei 100° fortgegangen wurde mit I. eine Kupferoxydbestimmung vorgenommen:

0,2495 Grm. Subst. lieferten 0,082 Kupferoxyd = 32,866 pC.

Das wasserfreie Salz erfordert 32,910 pC.

Schliefslich will ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen, welcher die Vermuthung von der Existenz zweier isomeren Modificationen der Verbindung $C_6 H_5 O_5$ etc., wovon die eine in den thierischen Flüssigkeiten, Sauerkraut etc. gefunden, die andere durch Gährung aus dem Zucker erzeugt wird, bestärkt.

Herr Professor Liebig giebt nämlich an, ein basisches Zinksalz der Milchsäure aus dem Sauerkraut unter den Händen gehabt zu haben, auch findet sich in seinem „Handbuch der Chemie S. 816“ die Angabe, dafs das neutrale Zinksalz, in Wasser gelöst und mit Weingeist versetzt, sich in ein basisches und saures Salz spalte. Ich habe vergeblich alle möglichen Methoden eingeschlagen, das basische Salz aus der Milchsäure des Zuckers darzustellen; so das neutrale Salz tagelang mit kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat gekocht, dasselbe mit Kali, Ammoniak, Baryterdehydrat in entsprechender Menge behandelt, es entstand ein Niederschlag, der sich durch anhaltendes Kochen nicht im

Geringsten verminderte, die Spaltung in der Wärme und Kälte durch Weingeist zu bewerkstelligen gesucht; doch nur neutrales Salz wurde wieder erhalten.

Ueber milchsaures Wismuthoxyd;

von *Demselben.*

Kohlensaures Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat, selbst frisch gefällt, lösen sich nur in geringer Menge in Milchsäure auf, auch entsteht kein unlösliches milchsaures Salz, da, dasselbe sorgfältig ausgewaschen, nach dem Glühen unter Luftabschlufs kein metallisches Wismuth zeigt. Nach dem Eindampfen der stark sauren Flüssigkeit zur Syrupconsistenz setzt sich beim Erkalten ein Salz in kleinen Kryställchen ab. Wird die überschüssige Milchsäure erst durch Weingeist und der Rest durch Aether entfernt, so behält man das Salz in zarten, mikroscopisch kleinen Nädelchen zurück. Diese Methode ist jedoch nicht zu empfehlen, und ich bemühte mich defshalb, eine andere zweckmäfsigere ausfindig zu machen. Zuerst wählte ich BiO_3, SO_3 und milchsauren Baryt, um durch ihre Umsetzung ein entsprechendes Salz zu erhalten, doch da der entstehende schwefelsaure Baryt das in Wasser unlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd bedeckt, so geht die Zersetzung selbst beim Kochen nur langsam von Statten; aufserdem schlug diese Methode fehl, da, wie ich später fand, das $2\ BiO_3$, $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$, welches hier entstand, in Wasser durchaus unlöslich ist und sich auch nur schwer in Milchsäure löst, also aus dem Brei von schwefels. Baryt etc. keine Verbindung von Milchsäure und Wismuthoxyd gewonnen werden konnte. Folgende Methode verdient allen

andern vorgezogen zu werden. Man mischt möglichst mit Wismuthoxyd gesättigte Salpetersäure mit einer concentrirten Lösung von milchsaurem Natron und läfst letzteres in nicht allzu grofser Menge vorwalten, weil sonst die Krystallisation verhindert wird. Sind die beiden Lösungen sehr concentrirt, so bildet sich ein Krystallbrei aus Salpeter und dem entstandenen milchsauren Wismuth bestehend. Man löst in möglichst wenig Wasser, wodurch keine Trübung verursacht wird (zeigt sich eine solche, so ist salpetersaures Wismuthoxyd im Ueberschufs vorhanden), und läfst ruhig stehen; es scheidet sich bald das Salz in krystallinischen Krusten aus. Die Mutterlauge versetzt man mit Weingeist, bis sie milchig wird, bedeckt das Gefäfs und stellt es auf die Seite. Nach mehreren Tagen sind die Wandungen abermals mit Krystallkrusten, welche, wie aus der Analyse hervorgeht, dieselbe Zusammensetzung haben, überzogen. Man kann durch wiederholtes Zusetzen von wenig Alkohol noch viel Salz gewinnen. Die Krystallmassen spült man mit möglichst wenig Wasser ab und läfst sie an der Luft trocknen. Würde man eine gröfsere Menge von Alkohol auf einmal zusetzen, so würde sich ein Krystallbrei bilden, der nur schwer und nicht ohne geringe Zersetzung durch Wasser von Salpeter zu befreien wäre. Die Analyse des Salzes, welches vollkommen frei von Salpetersäure, deren Abwesenheit, wie auch bei dem folgenden, durch Eisenvitriol und Schwefelsäure dargethan wurde, lieferte folgende Resultate :

Bis 100° erhitzt, blieb das Gewicht constant.

I. *Verbrennung.* 0,1935 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt (die Mischung wurde warm vorgenommen und ausgepumpt) lieferten 0,131 Kohlensäure,
0,0445 Wasser.

Wismuthoxydbestimmung. Das Salz war aus wässeriger Lösung krystallisirt. Sie wurde, wie alle folgenden, durch an-

fänglich sehr gelindes, später starkes Glühen und nachherige Behandlung mit Salpetersäure bewerkstelligt.

0.2855 Grm. Substanz lieferten 0,169 Wismuthoxyd.

II. Salz aus mit Weingeist versetzter wässeriger Lösung krystallisirt.

0,407 Grm. Subst. lieferten 0,2405 Wismuthoxyd.

Hieraus läfst sich die Formel ($C=6$, $H=1$, $O=8$. $Bi=213,2$) ableiten: $BiO_3, C_{12} H_{10} O_{10} = 2 BiO_3, 3 C_{12} H_{10} O_{10} + BiO_3$, welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	2,505	2,553	„
Kohlenstoff	18,036	17,933	„
Wismuthoxyd	59,419	59,194	59,099
Sauerstoff	20,040		
	100,000.		

Das Salz, welches man durch Auflösen von kohlensaurem Wismuthoxyd oder von Wismuthoxydhydrat in überschüssiger Milchsäure erhält, hat dieselbe Zusammensetzung; auf diesem Wege kann keine Verbindung des Wismuthoxyds mit mehr Milchsäure erhalten werden.

Analyse.

0,284 Grm. durch Weingeist und Aether von Milchsäure befreites Salz geben 0,168 Wismuthoxyd = 59,155 pC.

Nimmt man die Mischung von milchsaurem Natron und salpetersaurem Wismuthoxyd statt in der Kälte in der Wärme vor, oder besser : Tropft man in die mäfsig verdünnte Lösung des milchsauren Natrons salpetersaures Wismuthoxyd, doch so, dafs ersteres immer im Ueberschufs vorhanden, und kocht sie hierauf längere Zeit, so entsteht ein reichlicher, pulveriger Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen frei von Salpetersäure ist und folgende Zusammensetzung hat :

$$2 BiO_3, C_{12} H_{10} O_{10} = 2 BiO_3, 3 C_{12} H_{10} O_{10} + 4 BiO_3 ;$$

nämlich 0,522 Grm. bei 100° behandelter Substanz, bis zu welcher Temperatur das Gewicht constant geblieben, lieferten 0,388 Wismuthoxyd = 74.329 pC.

Die Formel verlangt 74,548 pC.

Dieses Salz ist sowohl in kochendem als kaltem Wasser unlöslich, wird auch nicht dadurch zersetzt, wie folgende Analyse, welche mit dem mit kochendem Wasser behandelten Salz angestellt wurde, zeigt:

0,395 Grm. Subst. gaben 0,292 Wismuthoxyd = 73,924 pC.

Dasselbe durch Einwirkung von milchsaurem Natron auf BiO_3, NO_5 (Magisterium Bismuthi) darzustellen, gelang mir nicht. Die Zersetzung fand nur höchst unvollkommen statt.

Verhalten des BiO_3, C_{12} H_{10} O_{10} gegen Wasser. Wird kaltes Wasser längere Zeit damit in Berührung gelassen, so löst dasselbe nur wenig auf. Die Flüssigkeit reagirt schwach sauer und erzeugt mit Schwefelwasserstoff eine geringe Trübung. Wird es hingegen damit gekocht, so wird viel des Salzes aufgelöst. Die Lösung krystallisirt jedoch *nicht* beim Erkalten, setzt aber nach dem Eindampfen Krystallkrusten ab, welche von wenig Wasser aufgelöst werden; durch mehr Wasser wird eine starke Trübung hervorgebracht. Ich habe keine nähere Untersuchung dieses Verhaltens angestellt, doch scheint es nach alle Diesem: das Salz zerlegt sich beim Kochen in ein saures, welches durch viel Wasser wieder einer Zersetzung unterliegt, und die Verbindung 2 BiO_3, C_{12} H_{10} O_{10}; denn der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand zeigt alle Eigenschaften desselben.

Analyse eines Chabasits von Annerod bei Giefsen; von *Demselben.*

Der Basalt, welcher bei Annerod in grofser Ausdehnung und bedeutender Mächtigkeit auftritt, ist in seinen untersten zu

Tag tretenden Massen theils dicht, theils blasig. Die Blasenräume sind mit mehreren interessanten Fossilien ausgekleidet. So finden sich, wiewohl grofsentheils nur in kleinen, doch sehr schön ausgebildeten Krystallen: Harmotom in den verschiedensten Formen, Kalkspath, Chabasit und Fergasit, welchen letztern Herr Dr. Genth aus Marburg erst kürzlich daselbst aufgefunden, in gröfster Menge. Der Chabasit findet sich in diesen untern Theilen des Basalts, wie bemerkt, nur in kleinen Krystallen, auch fehlen alle Zwillingsbildungen. In den obern Theilen, welche sehr stark verwittert sind, sich zum Theil sogar schon in Basalterde aufgelöst haben, findet man ihn jedoch in grofsen, häufig zu Zwillingen verwachsenen Rhomboëdern. Die Krystalle finden sich meist einzeln, nicht zusammengedrust, gewöhnlich nur in Bruchstücken, doch kommen auch vollkommen ausgebildete Individuen nicht selten vor. Sie sind theils durchsichtig, theils blos durchscheinend, farblos ins Gelbliche und zeigen keine Spur von Verwitterung, noch scheinen sie ein fremdartiges Fossil einzuschliefsen.

Zur Analyse wurden homogen aussehende, glasglänzende Krystalle verwendet. Dieselben wurde nach bekannten Methoden ausgeführt, namentlich auf die genaue Trennung der Thonerde und Kieselsäure besondere Sorgfalt verwendet. Die Resultate sind folgende:

Bei 100° behandelter Chabasit (beim Behandeln mit Salzsäure entstand kein Aufbrausen, also Abwesenheit von Kalkspath, und fand eine vollkommene Zersetzung statt) gaben 1,641 Grm.:

0,7810 Kieselsäure,
0,3195 Thonerde,
0,0023 Eisenoxyd,
0,3225 kohlensaure Kalkerde,
0,0042 Bittererde,
0,0355 schwefelsaures Kali.

Eine zweite Bestimmung, mit andern Krystallen vorgenommen, ergab bei 0,811 Gr. :

0,3928 Kieselsäure,
0,1600 Thonerde,
0,1568 kohlensaure Kalkerde.

In Procenten ausgedrückt :

	I.	II.
Kieselsäure	48,312	48,434
Thonerde	19,469	19,728
Eisenoxyd	0,140	
Kalkerde	11,005	10,826
Bittererde	0,256	
Kali	1,170	
Wasser	(19,648)	
	100,000.	

Wasserbestimmung. I. Bis 100° erhitzt entweichen :

1) 4,348 pC. (diente zur Analyse I.)
2) 4,750 „
3) 4,439 „
4) 5,298 „ (diente zur Analyse II.)
5) 4,377 „

II. 2 und 5 einer dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, verloren weiter (zum Behufe der Berechnung der Aequivalentenanzahl Wasser, welche von 100° bis zu dieser Temperatur entweichen, wurde die bis dahin verlorene Wassermenge nicht in Rechnung gebracht) :

2) 14,124 pC.
5) 13,604 „

III. Von I. 2, 3 und 5 einer Hitze, welche eine Lampe mit doppeltem Luftzug zu geben vermag, ausgesetzt, verloren weiter :

a) Die Wassermenge, welche bis 100° fortgegangen in Rechnung gebracht:	b) Wassergehalt, welcher bis 100° fortgegangen, aus angeführten Gründen nicht in Rechnung gebracht:
2) 17,597 pC.	18,431 pC.
3) 18,579 „	19,401 „
5) 18,486 „	19,295 „

IV. Die Procente summirt, ergiebt sich der Totalgehalt an Wasser zu:

2) 22,347 pC.
3) 23,018 „
5) 22,863 „

V. Eine directe Bestimmung ergab:

1) 22,975 pC.
2) 22,505 „

Der geglühte Chabasit löst sich nur äufserst wenig in Salzsäure.

Mit Zugrundlegung des Wasserverlustes 4,848 pC., welcher bei 100° eintritt, ergiebt sich für den lufttrockenen Chabasit die procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure	45,970,
Thonerde	18,525,
Eisenoxyd	0,133,
Kalkerde	10.472.
Bittererde	0,244,
Kali	1,113,
Wasser	(23,543)
	100,000.

Die angeführten Zahlenverhältnisse führen für den bei 100° behandelten Chabasit zu der Formel:

$$(MeO, SiO_2 + Me_2 O_3, 3 SiO_2) + 5 aq.$$

		Atomgew.	Sauerstoffquantität		
Kieselsäure	48,312	46,221	25,086	25,086	8
Thonerde	19,469	51,432	9,085	9,127	3
Eisenoxyd	0,140	80,000	0,042		
Kalkerde	11,005	28,000	3,144	3,442	1
Bittererde	0,256	20,651	0,099		
Kali	1,170	47,115	0,199		
Wasser	19,648	9,000	17,465	17,465	5
	100,000.				

Man sieht, die Menge der ein Aequivalent Sauerstoff enthaltenden Basen und des Wassers ist zu grofs, wohingegen bei einer Vergleichung mit Analysen der Chabasite anderer Fundorte der geringe Kieselsäuregehalt auffällt; es ist jedoch das von mir gefundene relative Verhältnifs von Thonerde und Kieselsäure der Formel viel entsprechender. Erstere Abweichung rührt höchst wahrscheinlich von einer geringen Beimengung eines fremdartigen Fossils her.

Bis 100° erhitzt verliert der Chabasit ein Aequivalent Wasser. Der Mittelwerth der angeführten Versuche ist 4,742 pC. Die Formel (CaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3 SiO_2) + 6 aq. verlangt 3,508. Der Ueberschufs ist als mechanisch beigemengtes Wasser zu betrachten. Ein Versuch zeigte, dafs diese Quantität über Schwefelsäure fortgeht, dann aber kein Verlust an Wasser mehr erfolgt. Es würde demnach der lufttrockene Chabasit zusammengesetzt seyn:

$$(MeO, SiO_2 + Me_2O_3, 3\,SiO_2) + 6\ aq.$$

Bei der dunkeln Rothglühhitze fand ich, dafs im Mittel 13,864 pC. Wasser des Chabasits entweichen. Nach der Formel (CaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3 SiO_2) + 5 aq. berechnet betragen 4 Aequivalente 14,539 pC. Seine Formel würde also:

$$(MeO, SiO_2 + Me_2O_3, 3\,SiO_2) + aq.\ \text{seyn,}$$

welches letzte Aequivalent erst bei sehr starker Hitze fortgeht. Zur Controle mögen noch die unter III. b. angeführten Zahlen

dienen. Das arithmetische Mittel derselben beträgt 19,401; 5 Aequivalente erfordern 18,174 pC.

Ueber quantitative Bestimmung des Harnstoffs;

von *R. Bunsen.*

Wässerige Lösungen des Harnstoffs zersetzen sich sehr leicht in kohlensaures Ammoniak, wenn man sie in hermetisch verschlossenen Gefäfsen über 100° C. erhitzt. Die Metamorphose beginnt schon unter 120° C., schreitet aber bei dieser Temperatur so langsam fort, dafs die Umwandlung selbst nach drei bis vier Stunden noch nicht vollendet ist. Unterhält man dagegen die Temperatur bei 220° bis 240°, so erfolgt die Zersetzung schon nach drei bis vier Stunden vollständig. Diefs Verhalten giebt ein sehr einfaches Mittel an die Hand, die Menge des Harnstoffs in Flüssigkeiten zu bestimmen. Denn es genügt, solche Flüssigkeiten mit einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung auf 220°—240° C. zu erhitzen, um einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt zu erhalten, der dem zu bestimmenden Harnstoffgehalte äquivalent ist.

Die nachstehenden Versuche zeigen den Grad der Genauigkeit, welcher sich auf diesem Wege erreichen läfst. Sie sind mit Harnstoff angestellt, der sowohl aus Harn als auch aus cyansaurem Ammoniak bereitet war, und der mit einer wasserhellen ammoniakalischen Chlorbariumlösung in starke Glasröhren eingeschmolzen und drei Stunden lang bei 210°—240° C. im Oelbade erhitzt wurde.

I. 0,1458 Grm. Harnstoff gaben 0,4771 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,1884 Grm. Harnstoff gaben 0,6183 Grm. kohlensauren Baryt.

III. 0,2938 Grm. Harnstoff gaben 0,9633 Grm. kohlensauren Baryt.

Wären mithin drei Theile Harnstoff — eine Menge welche ungefähr dem mittlern Gehalt in 100 Theilen Harn entspricht — angewandt, so würden statt deren durch den Versuch erhalten seyn:

I.	II.	III.
2,986	2,994	2,991.

Diese Uebereinstimmung kann als genügend betrachtet werden. Allein der practische Werth solcher Bestimmungen hangt noch von einem andern Umstande ab, der erlangten Gewifsheit nämlich, dafs die verschiedenen im Harn auftretenden stickstoffhaltigen Substanzen nicht gleichzeitig mit dem Harnstoff bei dem Erhitzen zur Bildung von kohlensaurem Ammoniak Veranlassung geben. Hippursäure und Benzoësäure zeigen bei der Behandlung mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung in höherer Temperatur keine Trübung, und sind daher einer solchen Zersetzung nicht unterworfen. Harnsäure erleidet zwar unter ähnlichen Verhältnissen wie der Harnstoff eine Metamorphose, unter deren Producten das kohlensaure Ammoniak nicht fehlt. Allein selbst kochend gesättigte Lösungen eines harnsauren Salzes werden durch Chlorbarium bei Gegenwart von Ammoniak so vollständig nach dem Erkalten niedergeschlagen, dafs die Gegenwart dieser Säure, wie bedeutend ihre Menge auch seyn mag, die Resultate nicht trüben kann, wofern man nur den zu untersuchenden Harn vor dem Erhitzen durch ammoniakalische Chlorbariumlösung fällt und erst nach Entfernung des gebildeten Niederschlags im Oelbade behandelt. Um nach dieser Rich-

tung auch auf dem Wege des Versuchs völlige Gewifsheit zu erlangen, wurde eine gesättigte Lösung von harnsaurem Ammoniak mit einem Ueberschufs von ammoniakalischer Chlorbariumlösung gefällt, einige Zeit sich selbst überlassen und nach der Entfernung des reichlichen Niederschlags zur Zersetzung der nachstehenden Harnstoffmenge benutzt.

IV. 0,2593 Grm. Substanz gaben 0,8380 Grm. kohlensauren Baryt.

V. 0,2698 Grm. Substanz gaben 0,8770 Grm. kohlensauren Baryt.

VI. 0,2463 Grm. Substanz gaben 0,7887 Grm. kohlensauren Baryt.

Statt dreier Theile angewandten Harnstoffs wurden daher durch den Versuch gefunden :

IV.	V.	VI.
2,948	2,966	2,921.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Gegenwart leicht zersetzbarer thierischer Stoffe die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen könne, wurde als Lösungsmittel für den zu bestimmenden Harnstoff der wässerige Auszug eines Gemenges von Milch, Eiweifs, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefelsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak benutzt, nachdem die durch alkalische Chlorbariumlösung entstandene Fällung von der klar durch das Filter gehenden Flüssigkeit getrennt war :

VI. 0,2066 Grm. Harnstoff bei 200° C. 2½ Stunden behandelt gab 0,6640 Grm. kohlensauren Baryt.

VII. 0,4247 Grm. Harnstoff gaben 1,3869 Grm. kohlensauren Baryt.

VIII. 0,1770 Grm. Harnstoff gaben 0,5692 Grm. kohlensauren Baryt.

IX. Bei Anwendung einer andern Flüssigkeit, in welcher das Verhältnifs der extrahirten thierischen Substanzen

ein anderes war, wurden aus 0,2745 Grm. Harnstoff 0,8908 Grm. kohlensaurer Baryt erhalten.

Diese Versuche gaben für drei Theile angewandter Substanz :

VI.	VII.	VIII.	IX.
2,932	2,980	2,934	2,961.

Harnstoff auf dieselbe Weise bei 220° C. mit einer Flüssigkeit behandelt, welche die erwähnten thierischen Substanzen in einem andern Verhältnisse und statt des Harnzuckers Leim und einige Tropfen Galle beigemengt enthielt, gab folgende Resultate :

X. 0,3669 Grm. Harnstoff gaben 1,1581 Grm. kohlensauren Baryt.

IX. 0,5474 Grm. Harnstoff gaben 1,777 Grm. kohlensauren Baryt.

XII. 0,6655 Grm. Harnstoff gaben 2,1772 Grm. kohlensauren Baryt.

Diefs giebt auf drei Theile angewandter Substanz berechnet :

X.	XI.	XII.
2,879	2,961	2,985.

Man sieht daher, dafs diese Bestimmungen auch noch bei Gegenwart der im Thierkörper am allermeisten verbreiteten Stoffe einen hinlänglichen Grad von Genauigkeit darbieten. Zwar erleiden die Lösungen solcher Substanzen, wenn sie mit ammoniakalischer Chlorbariumflüssigkeit bei 240°—250° C. erhitzt werden, eine höchst unbedeutende Trübung durch Absatz eines brenzlichen Stoffes, dessen Menge indessen so unbedeutend ist, dafs dieselbe gegen das Gewicht des gebildeten kohlensauren Baryts nicht in Betracht kommen kann.

Es ist darin der Grund zu suchen, dafs das ausgeschiedene Barytsalz gewöhnlich einen schwachen Stich in das Gelbliche zeigt, und nach dem Glühen bei abgehaltenem Luftzutritt nicht

völlig weifs erhalten wird. Die Form, in welcher der kohlensaure Baryt bei dieser Zersetzung sich aussondert, ist sehr merkwürdig. Es bildet wohlgeformte, oft linienlange Krystallnadeln. Diese Krystallbildung beruht nicht, wie man auf den ersten Blick vermuthen sollte, auf einer langsamen, mit der Zersetzung des Harnstoffs gleichen Schritt haltenden Aussonderung des Salzes, sie hat vielmehr ihren Grund in einer durch höhere Temperatur vermittelten Löslichkeit desselben in Salmiakflüssigkeit.

Man kann diefs aus dem Umstande schliefsen, dafs die kohlensauern Salze des Baryts, Strontians, Bleioxyds etc. sich unter ähnlichen Verhältnissen lösen und bei dem Erkalten in Krystallen wieder abscheiden.

Die wichtigste Frage, deren Erledigung über den Werth solcher Harnstoffbestimmungen vornehmlich entscheiden mufs, betrifft den Einflufs, welchen die sogenannten Extractivstoffe des Harns dabei ausüben. Es umfafst diese Frage ein Problem, an dessen Lösung ich anfangs gezweifelt habe. Die unter den Collectivnamen der Extractivstoffe des Harns zusammengefafsten Substanzen lassen sich nämlich nicht abscheiden, ohne zugleich eine Veränderung zu erleiden, von der man nicht wissen kann, ob sie mit einer Ausscheidung von kohlensaurem Ammoniak verbunden ist. Eine derartige Prüfung dieser wandelbaren Stoffe für sich und in der Form, wie sie der Harn enthält, ist aus diesem Grunde nicht ausführbar. Eben so wenig ist es möglich, den Harnstoff aus dem Harn durch eine Methode zu entfernen, welche die Möglichkeit einer gleichzeitigen Veränderung dieser andern Harnbestandtheile ausschlösse. Es bleibt daher nur noch der einzige Ausweg, den Harnstoff aus zwei Portionen zu bestimmen, von denen nur die eine zuvor durch basisch essigsaures Bleioxyd von ihren Extractivstoffen befreit worden, um aus der Uebereinstimmung beider Resultate einen Schlufs auf das Verhalten dieser Stoffe gegen die zur Zersetzung verwandte Chlor-

bariumlösung machen zu können. Die Beweiskraft eines solchen Versuchs wird aber nur dann als genügend betrachtet werden dürfen, wenn dabei alle Einflüsse vermieden werden, die eine anderweitige Umwandlung des Harnstoffs oder jener Substanzen bewirken könnten. Dieser Bedingung läfst sich auf folgende Weise Genüge leisten.

Eine gewogene Menge Harn A wird mit einer gewogenen Menge ammoniakalischer Chlorbariumlösung B gefällt. Aus C Gewichtstheilen dieser von dem Niederschlage abfiltrirten, vor der Verdunstung sorgfältig bewahrten Flüssigkeit, welche in eine starke, etwas festes Chlorbarium enthaltende Glasröhre eingewogen und eingeschmolzen worden, läfst sich dann der Harnstoffgehalt des ursprünglichen Harns leicht in Procenten berechnen, wenn man das Gewicht des anfänglichen Barytniederschlags b, und das Gewicht des durch Erhitzen gebildeten kohlensauren Baryts k bestimmt hat.

Das Gewicht des ursprünglich angewandten Materials A wird nämlich nach Zusatz der Chlorbariumlösung A + B. Diefs Gewicht ist zusammengesetzt aus dem Gewichte des gebildeten Niederschlags b, und dem Gewichte der den Harnstoff enthaltenden Flüssigkeit. Der gesammte, ursprünglich in A Harn enthaltene Harnstoff ist daher jetzt in der durch Chlorbarium gefällten Flüssigkeitsmenge A + B — b enthalten. Findet man in C Gewichtstheilen dieser Flüssigkeit A + B — b eine Gewichtsmenge Harnstoff f, so ist die Menge des in der ursprünglichen Harnmenge A enthaltene Harnstoffs $\frac{f\,(A + B - b)}{C}$.

Darauf folgt der Procentgehalt des Harns an Harnstoff zu
$\frac{100\,f\,(A + B - b)}{AC}$.

In diesem Ausdruck ist nur noch die Gröfse f zu bestimmen. Da ein Atom Harnstoff zwei Atome kohlensauren Baryt

gaben, so erhält man aus der gefundenen Menge des kohlensauern Baryts k die dieser entsprechende Quantität Harnstoff f, wenn man k mit $\frac{C_2 + H_4 + N_2 + O_2}{2\ (Ba + C + O_2)} = 0{,}3041$ multiplicirt. Demnach ergiebt sich der Harnstoffgehalt des Harns in Procenten H aus der Formel :

$$(I) \qquad H = \frac{30{,}41\ k\ (A + B - b)}{A\ C.}$$

Um dieselbe Bestimmung nach Entfernung der Extractivstoffe auszuführen, hat man eine andere Portion desselben Harns mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung zu fällen und die Flüssigkeit unter Vermeidung eines jeden durch Verdunstung möglichen Gewichtsverlustes von dem Niederschlage zu trennen. Ein Theil dieser abfiltrirten Flüssigkeit wird durch eine klare Auflösung von Chlorbarium in verdünntem Schwefelammonium von Blei befreit. Nach Entfernung des gebildeten Schwefelbleis wird sodann ein Theil der Schwefelammonium enthaltenden, vor dem Verdunsten bewahrten Flüssigkeit mit Chlorbarium bei 220° — 240° C. zersetzt und der ausgeschiedene kohlensaure Baryt bestimmt. Endlich noch hat man die beiden Bleiniederschläge auf gewogenen Filtern zu sammeln und nach dem Auswaschen zu trocknen und zu bestimmen.

Nennt man A′ das Gewicht der angewandten Harnportion, B′ das Gewicht der hinzugesetzten Bleizuckerlösung, und b′ das Gewicht des dabei erzeugten Bleiniederschlags, so ist in der Flüssigkeit $A' + B' - b'$ dieselbe Menge Harnstoff enthalten, wie in A′. Verwendet man C′ Theile dieser Flüssigkeit $A' + B' - b'$, so müssen diese soviel Harnstoff enthalten als in $\frac{A'\ C'}{(A'+B'-b')}$ Theilen des ursprünglichen Harns sich finden, weil

$$(A'+B'-b') : C' = A' : \frac{A'\ C'}{(A'+B'-b')}.$$

Wird dieser Lösung C' die Gewichtsmenge D Schwefelammonium hinzugefügt, und scheiden sich dabei d Gewichtstheile Schwefelblei ab, so enthält die nun vorhandene Flüssigkeitsmenge C' + D — d dieselbe Quantität Harnstoff, welche in $\frac{A' C'}{(A'+B'-b')}$ Theilen des ursprünglichen Harns enthalten sind. Wendet man endlich von dieser Flüssigkeitsmenge C' + D — d die Quantität E zur Zersetzung mit Chlorbarium an, so enthält diese Quantität E so viel Harnstoff als in $\frac{A' C' E}{(A'+B'-b')(C'+D-d)}$ Gewichtstheilen des ursprünglichen Harns enthalten sind, wie sich aus einer einfachen Proportion ergiebt. Werden aus dieser Quantität E durch Erhitzen mit Chlorbarium in einer verschlossenen Glasröhre k' Gewichtstheile kohlensaurer Baryt erhalten, so ergiebt sich nach einer ähnlichen Betrachtung wie oben der Procentgehalt des Harns an Harnstoff zu

$$\text{(II)} \qquad H' = \frac{30{,}41\ k' (A' + B' - b')(C' + D - d)}{A' C' E}.$$

Um mit Hülfe dieser Formeln die Frage über den Einfluſs der Extractivstoffe zu entscheiden, wurden zwei Portionen desselben Harns untersucht. Die erste derselben, in welcher der Harnstoffgehalt nach Entfernung der Extractivstoffe mit Hülfe der Formel (II) zu ermitteln war, gab folgende Bestimmungselemente:

Gewicht der angewandten Harnmenge . . . 50,5157 = A'
Gewicht der hinzugefügten ammoniakalischen
  Bleilösung . . . . 128,568 = B'
Gewicht des entstandenen Niederschlags . . . 6,1071 = b'
Angewandtes Gewicht der mit Bleilösung gefällten Flüssigkeit . . . . 56,4128 = C'
Hinzugefügtes Gewicht des chlorbariumhaltigen
  Schwefelammoniums . . . . 9,3285 = D
Gewicht des gefällten Schwefelbleis . . . . 1,7052 = d

Angewandtes Gewicht der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung	27,3451	= E
Gewicht des erhaltenen kohlensauern Baryts .	0,5493	= k

Substituirt man diese Werthe in die Gleichung, (II) so ergeben sich für den Gehalt des Harns an Harnstoff 2,374 Procent.

Die zweite Portion desselben Harns, in welchem der Harnstoff mit Hülfe der Formel (I) ohne vorgängige Entfernung der Extractivstoffe zu ermitteln war, gab folgende Elemente:

Gewicht des angewandten Harns . . . . :	47,766	= A
Gewicht der zugesetzten Chlorbariumlösung .	68,005	= B
Gewicht des Barytniederschlags	0,885	= b
Angewandtes Gewicht der abfiltrirten Lösung	18,141	= C
Gewicht der erhaltenen kohlensauren Baryts .	0,6068	= k

Bei Wiederholung des Versuchs mit derselben Flüssigkeit, von welcher der Barytniederschlag b abfiltrirt war, wurden noch für 19,0785 = C, 0,6397 = k erhalten.

Beide Versuche berechnet gaben in fast völliger Uebereinstimmung 2,446 und 2,452 Procent Harnstoff. Derselbe Harn zuvor von seinen Extractivstoffen befreit lieferte aber den obigen Versuchen zufolge 2,374 Procent. Aus der unbedeutenden Differenz dieser drei Bestimmungen, welche die Grenze der Beobachtungsfehler nicht überschreitet, läfst sich daher der Schlufs ziehen, dafs die Gegenwart der Extractivstoffe auf solche Harnstoffbestimmungen ohne wesentlichen Einflufs ist.

Nach diesen Erörterungen bietet sich der specielle Gang der Untersuchung von selbst dar.

Man wägt in einer zuvor getrockneten oder mit der zu wägenden Flüssigkeit ausgespülten Digerirflasche, deren Rand mit etwas Fett bestrichen ist, gegen 50 bis 60 Grm. Harn ab, giefst den gröfsten Theil davon in eine andere trockene Digerirflasche, und bestimmt das Gewicht der abgegossenen Menge A durch Zurückwiegen des theilweise entleerten Gefäfses. Der auf diese Art abgewogene Harn wird mit einer möglichst con-

centrirten Chlorbariumlösung, die etwas freies Ammoniak enthält, gefällt und das Gewicht der zugesetzten Barytlösung B in derselben Weise bestimmt. Sobald sich der Niederschlag nach dem Schütteln der verkorkten Flasche abgesetzt hat, bringt man die darüberstehende Flüssigkeit auf ein gewogenes, nicht benetztes Filter, und läfst durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25 bis 30 Grm. davon in eine starke, unten zugeschmolzene tarirte Glasröhre fliefsen, welche gegen 3 Grm. festes chemisch reines Chlorbarium enthält, und deren Wände oberhalb des Niveaus der eingefüllten Flüssigkeit man vermittelst des langhalsigen Trichters sorgfältig vor einer Benetzung bewahrt. Ist das Gewicht der einfiltrirten Flüssigkeit C durch eine abermalige Wägung der Röhre bestimmt, so schmilzt man dieselbe 1 bis 1½ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor der Glasbläserlampe zu, indem man Sorge trägt, das Glas während des Ausziehens gehörig zu verdicken.

Der Barytniederschlag wird inzwischen vollständig auf das gewogene Filter gebracht, ausgewaschen und dessen Gewicht b bestimmt. Die zur Metamorphose des Harnstoffs erforderliche Erhitzung dieser hermetisch verschlossenen Röhren geschieht am besten in einem kupfernen, durch eine Lampe erhitzten Oelbade, durch welches zur Aufnahme der zugeschmolzenen Glasröhren an einem Ende verschlossene Kupferröhren laufen. Wendet man Glasröhren von 2,5 Mm. dickem Glase an, deren innerer Durchmesser 15 Mm. nicht übersteigt, so hat man bei einer Temperatur von 220 bis 240° C. keine Explosion zu befürchten, welche ohnehin völlig gefahrlos seyn würde, wenn man die Röhrenmündungen oder die Thür des Oelbades von dem Beobachter abkehrt. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen läfst man das Oelbad erkalten, schneidet die Glasröhren durch einen Feilstrich ein und sprengt sie vermittelst einer Sprengkohle ab, um die ausgeschiedenen Krystalle des kohlensauren Baryts auf ein kleines Filter zu sammeln und nach dem Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser

deren Gewicht k zu bestimmen. Wenn die Krystalle, wie es gewöhnlich der Fall ist, an einzelnen Stellen des Glases haften, so entfernt man sie leicht vermittelst eines dicken, unten zu einer kleinen Schaufel ausgeschlagenen Platindrahts. Substituirt man die Werthe der gefundenen Gewichte A, B, C, b, k in die Formel $H = \frac{30,41\ k\ (A + B - b)}{A\ C}$, so erhält man als H den Harnstoffgehalt des Harns in Procenten.

Ich führe als Beispiel ein paar Analysen an, zu denen zwei Portionen ein und desselben Morgenharns benutzt wurden:

	I.	II.
A =	26,6795	27,491
B =	8,3820	19,388
b =	0,7227	0,724
C =	18,4305	23,179
k =	1,5933	1,540

Der Versuch I. giebt 3,383 pC., der Versuch II. dagegen 3,392 pC. Harnstoff.

Der Weg zur Bestimmung der übrigen Harnbestandtheile ist nach dieser Erörterung hinlänglich vorgezeichnet. Er liegt so nahe, dafs ich weitere Andeutungen darüber für überflüssig halte.

Nur über die unvermeidlichen kleinen Fehler, welche bei diesen Harnstoffbestimmungen, wie bei jeder andern analytischen Methode in Betracht kommen, bleibt es mir noch übrig, einige Worte hinzuzufügen. Die erste Quelle derselben liegt in der nicht vollständigen Unlöslichkeit des kohlensauren Baryts in reinem und salmiakhaltigem Wasser. Wie ein Blick auf die Versuche zeigt, äufsert sich der dadurch herbeigeführte Fehler stets in demselben Sinne, und zwar verringernd auf das gefundene Resultat. Derselbe greift um so störender in die absolute Schärfe der Versuche ein, je geringer der zu bestimmende Harnstoffgehalt einer Flüssigkeit ist. Dafs er indessen bei Bestimmungen,

wie sie die Harnanalyse fordert, die Grenze der zulässigen Fehler nicht überschreitet, lehrt ein Blick auf die vielen absichtlich unter den ungünstigsten Umständen ausgeführten Versuche. Vielleicht wird es möglich seyn, die Grenze der Genauigkeit noch etwas weiter hinauszurücken, wenn man statt des Barytsalzes ein Kalksalz zur Zersetzung des Harnstoffs benutzt. Wenigstens scheint sich der kohlensaure Kalk nicht in ähnlicher Weise, wie die entsprechende Barytverbindung in Salmiak bei höherer Temperatur zu lösen. Eine solche ohnehin durch kein wesentliches Bedürfnifs erheischte Abänderung der Methode würde indessen wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich bringen, welche vielleicht die bezweckten Vortheile zum Theil aufwiegen dürften.

Eine zweite unvermeidliche, aber ebenfalls unerhebliche Fehlerquelle liegt in dem geringen Kreatingehalt des Harns. Es liefs sich erwarten, dafs dieser Stoff durch Erhitzen mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung bis über 200° in Sarkosin-Salmiak und kohlensauren Baryt zerfallen würde. Ein Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. 0,0476 Grm. Kreatin gaben auf die angegebene Weise behandelt 0,0550 kohlensauren Baryt. Diese Zahl entspricht nicht ganz der von der Theorie geforderten Menge, welche ohne Zweifel gefunden seyn würde, wenn ein erheblicheres Gewicht Kreatin angewandt und die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt worden wäre. Allein die Geringfügigkeit des Kreatingehalts im Harn nimmt auch diesem Fehler um so mehr jedes Gewicht, als derselbe den durch die Löslichkeit des kohlensauren Baryts bedingten Fehlern entgegenwirkt.

Erwägt man, dafs sich ohne grofse analytische Gewandtheit in anderthalb Tagen leicht acht bis zehn solcher Harnstoffbestimmungen von einer Person ausführen lassen, so wird man kaum anstehen können, diese Methode als diejenige unter den bisher vorgeschlagenen zu betrachten, welche, ohne zwar allen Ansprüchen zu genügen, doch mit einer hinlänglichen Genauigkeit die allgemeinste Anwendbarkeit verbindet.

Notiz über einige pyrophosphorsaure Doppelsalze;
von *Th. Fleitmann* und *W. Henneberg.*

Die von Hrn. Persoz *) mitgetheilten höchst interessanten Thatsachen über die pyrophosphorsauren Doppelsalze veranlafsten uns, die wichtigsten der beschriebenen Versuche zu wiederholen, besonders in der Absicht, um die Doppelsalze in festem Zustande darzustellen, welches, wie Hr. Persoz anführt, bei der theilweise raschen Veränderung der Lösungen einige Schwierigkeiten hat. Obgleich wir zur Erreichung dieses Zieles kein allgemeines Verfahren aufgefunden haben, so glauben wir in dem Folgenden doch einige Fingerzeige für weitere Untersuchungen geben zu können. Bemerkenswerth in dieser Beziehung ist die Bildungsweise drei verschiedener Kupfersalze, deren Hr. Persoz, ohne die Darstellungsmethode näher anzugeben, nur zwei erwähnt.

Kocht man einen Ueberschufs von frisch gefälltem pyrophosphorsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so scheiden sich aus der heifs filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weifse krystallinische Krusten ab, die in Wasser vollkommen unlöslich sind: Salz A. Wird die davon getrennte Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt, so bildet sich bald an dem Boden der Porcellanschale ein schwach blauer Absatz, der besonders bei langsamem Abdampfen deutlich krystallinische Beschaffenheit zeigt, dabei fest an der Schale haftet und ebenfalls durch Wasser nicht gelöst wird: Salz B. Aus der Mutterlauge dieser Salze bekommt man beim Stehenlassen an der Luft eine Zeit lang Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron und zuletzt, wenn die Lösung Syrupconsistenz angenommen hat, warzenförmige Gruppen eines prachtvoll blauen Salzes C. Sämmtliche Salze schmelzen beim Glühen.

Die beiden Verbindungen B und C sind von Hrn. Persoz analysirt worden mit dem Resultate

---

*) Diese Annalen. Bd. LXV. S. 163.



$B = 2 NaO, PO_5 + 2 CuO, PO_5 + 12$ aq.

$C = 3 (2 NaO PO_5) + 2 CuO, PO_5 + 24$ aq.

Unsere Analysen bestätigen diese Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt, den wir in den krystallisirten Salzen nicht bestimmten; die Salze verwittern so schnell, dafs wir, um übereinstimmende Resultate zu erhalten, sie alle bei 100° getrocknet für unsere Bestimmungen anwandten. Aus der salzsauren Lösung wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und in den gekochten Filtraten die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz bestimmt. Nach dem Eindampfen und Verjagen des Salmiaks entfernten wir die überschüssige Magnesia durch Baryt oder auch durch Glühen mit Quecksilberoxyd, wenn sie in einer Chlorverbindung vorhanden war, und bestimmten das Natron als Chlornatrium.

Salz A.

0,5635 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,205 Grm. CuO = 36,20 pC.

0,5735 Grm. bei 100° getr. verloren beim Glühen 0,0535 Grm. = 9,33 pC. Wasser,

und gaben 0,2085 Gr. CuO = 36,36 pC.

und 0,108 Grm. Na Cl = 9,98 pC. NaO.

0,4945 Grm. verloren beim Glühen 0,047 Grm. = 9,59 pC.

0,646 Grm. gaben 0,064 Grm. Wasser = 9,90 pC.

Die Formel $3 (2 CuO, PO_5) + 2 NaO, PO_5 + 7$ aq. verlangt:

CuO	36,58
NaO	9,52
PO_5	44,23
HO	9,67
	100,00.

Salz B.

1,216 Grm. verloren beim Glühen 0,0505 Grm. = 4,15 pC. Wasser.

0,3082 Grm. gaben 0,0124 Grm. = 4,02 pC. Wasser,

und 0,082 Grm. CuO = 26,61 pC.

0,2335 Grm. $2 MgO, PO_5$ = 48,04 pC. PO_5.

0,549 Grm. geglühtes Salz gaben 0,1505 Grm. CuO = 27,41 pC., entsprechend den Formeln :

$$NaO, CuO + PO_5$$

$$\text{und } 3 (NaO\ CuO, PO_5) + 2 \text{ aq.}$$

aus denen sich folgende Zahlen berechnen :

	Wasserfreies Salz.	Wasserhaltiges Salz.
CuO	27,82	26,70
NaO	21,73	20,85
PO_5	50,45	48,42
HO		4,03

Salz C.

0,368 Grm. geglühtes Salz gaben 0,0525 Grm. CuO = 14,27 pC.

0,299 Grm. 2 MgO, PO_5 = 52,16 pC. PO_5.

0,2337 Grm. Na Cl = 33,66 pC. NaO.

0,640 Grm. verloren beim Glühen 0,0375 Grm. = 5,86 pC.

Die Formel : $2\ CuO, PO_5 + 3\ (2\ NaO, PO_5)$

fordert :		
	CuO	14,34
	NaO	33,61
	PO_5	52,05.

Der Wassergehalt entspricht der Formel :

$$2\ CuO, PO_5 + 3\ (2\ NaO, PO_5) + 4 \text{ aq.},$$

aus welcher sich derselbe zu 6,10 pC. berechnet.

Das letzte dieser Salze hat man in der kalten Lösung von pyrophosphorsaurem Kupferoxyd in pyrophosphorsaurem Natron, wie folgende Zahlen erweisen.

Zur Fällung einer Kupferoxydlösumg wurden verbraucht 69 Theile pyrophosphorsaures Natron, und zur Auflösung dieses Niederschlags 204 Theile desselben.

Das Verhältnifs von 69 : 204 ist gleich

1 : 2,95 oder wie 1 : 3.

Ein zweiter Versuch ergab dasselbe noch näher, wie 67 : 200 oder 1 : 2,98 und es kommen demnach auf 1 Aequivalent pyrophosphorsaures Kupferoxyd, 3 Aequivalente pyrophosphorsaures Natron.

Digerirt man Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von saurem pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man schon in der Kälte eine blaue Lösung, während ein Theil des Kupferoxyds sich in ein weifses Pulver verwandelt.

Die unlösliche Verbindung, mit einem grofsen Ueberschufs von Natronsalz dargestellt, enthielt bei 100° getrocknet 9,5 pC. Wasser und im geschmolzenen Zustande 41,85 pC. CuO. Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Salzes A, und es scheint demnach folgende Zersetzung in der letzterwähnten Darstellung desselben eingetreten zu seyn:

$$8\,(NaO,\,HO,\,PO_5) + 8\,CuO$$
$$= 3\,(2\,CuO,\,PO_5) + 2\,NaO,\,PO_5 \text{ u. } 3\,(2\,NaO,\,PO_5) + 2\,CuO,\,PO_5.$$

Bei der Unlöslichkeit der Salze in Weingeist würde man, wenn ein Ueberschufs von Kupferoxydhydrat genommen wird, aus der Flüssigkeit das an Alkali reichere Salz präcipitiren können. Diese Methode wird sich auch auf andere Metalloxyde anwenden lassen.

Das Eisenoxyddoppelsalz, dessen Zusammensetzung ebenfalls von Hrn. Persoz, durch Titriren, bestimmt ist, haben wir dadurch erhalten, dafs wir pyrophosphorsaures Eisenoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron kochten und die Flüssigkeit mit Weingeist fällten. Es erhält, bei 100° getrocknet, die Formel:

$$2\,Fe_2\,O_3,\,3\,PO_5 + 2\,(2\,NaO,\,PO_5) + 7\,aq.,$$

welche verlangt:

$Fe_2\,O_3$	22,63
NaO	17,54
PO_5	50,92
HO	8,91

1,072 Grm. verloren beim Glühen 0,0985 Grm. = 9,19 pC.

0,9055 Grm. gaben 0,203 Grm. $Fe_2\,O_3$ = 22,42 pC.

0,9555 Grm. gaben 0,763 Grm. 2 MgO, PO_5 = 51,12 pC. PO_5.

Ausgegeben den 15. April 1848.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXVI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXVI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1848.

Inhaltsanzeige des LXVI. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Bildung von Harnstoff und Schwefelcyan aus Knallsäure; von Dr. John Hall Gladstone	1
Ueber die chemische Constitution des Cholesterins; von Constantin Zwenger	5
Untersuchung der Eruptionsproducte des Hekla; von Dr. Friedr. Aug. Genth	13
Ueber die Familie der Rubiaceen; von Dr. Fr. Rochleder . . .	28
Ueber die Kaffeegerbsäure; von Demselben	35
Ueber die Säure der Blätter von Ilex paraguayensis; von Demselben	39
Ueber Struvit; von G. L. Ulex	41
Ueber natürliches zweifach-kohlensaures Ammoniak; von Demselben	44
Ueber Mellithsäure und deren Verwandlungsproducte; von Dr. H. Schwarz	46
Notiz über die Zusammensetzung der phosphorsauren Alkaloïde; von Thomas Anderson M. D.	55
Notiz über ein neues Verfahren in Kupfer und Stahl zu ätzen; von Dr. H. Schwarz aus Merseburg und Dr. Rudolph Böhme aus Dresden	61
Analyse des Cyanblei's; von Ludwig Kugler	63
Ueber einige Reductionsmethoden des Chlorsilbers; von Dr. Mohr .	65

Seite

Ueber die Brenzweinsäure; von A. E. Arppe in Helsingfors . . . 73

Kreatin, als ein Bestandtheil der menschlichen Muskeln nachgewiesen; von Prof. Dr. Schlofsberger 80

Welcher Bestandtheil der Rhabarber geht in den Harn über? von Demselben 83

Ueber einige Chromverbindungen; von Dr. M. Traube 87

Neue Analyse der Hühnerblutasche; von W. Henneberg 112

Ueber neutrales schwefelsaures Aethyloxyd und dessen Zersetzungsproducte mit Wasser; von Karl M. Wetherill 117

Vorläufige Notiz über eine neue organische Base im Opium; von Georg Merck 125

Harnstoff im Auge 128

Zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen Basen; von Dr. A. W. Hofmann 129

Analyse des unterschwefligsauren Chinins; von Carl M. Wetherill 150

Ueber einige Producte der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf den Aldehyd; von Dr. H. Weidenbusch 152

Ueber Darstellung einiger Chromverbindungen; von Dr. M. Traube 165

Untersuchung des Wiesbador Kochbrunnen-Wassers; von Dr. F. Lade 170

Untersuchung des Krapps; von Eduard Schunck 174

Ueber das Königswasser; von Gay-Lussac 213

Ueber die Trennung von Antimon und Arsenik; von C. Meyer . . 236

Ueber die Wirkung der Säuren auf das Amygdalin; von F. Wöhler 238

Chlorpicrin; von Dr. J. Stenhouse in Glasgow 242

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure; von Hermann Vohl 247

Zwei Mineralien — Medjidit (schwefelsaures Uranoxyd-Kalk.) — Liebigit (kohlensaures Uranoxyd-Kalk); von J. Laurence Smith 253

Drittes Heft.

	Seite
Ueber die Eisencyanüre des Strychnins und Brucins; von Dietrich Brandis	257
Ueber eine Verbindung von salzsaurem Strychnin mit Cyanquecksilber; von Demselben	269
Untersuchung einiger Mineralien; von Friedrich August Genth	270
Ueber einige isomorphe Doppelsalze des Chlorammoniums mit Chlormetallen aus der Magnesiumreihe; von Oswald Hautz aus Leipzig	280
Ueber die festen, flüchtigen, fetten Säuren des Cocosnufsöles; von Arthur Görgey aus Toporez in Ungarn	290
Ueber Stickstoffbestimmungen; von C. Nöllner	314
Weitere Untersuchungen über die Verbreitung der Kieselerde im Thierreich; von Dr. v. Gorup-Besanez	321
Ueber die Transsudation im Thierkörper; von Dr. C. Schmidt in Dorpat	342
Chemische Untersuchung der Krappwurzel; von Heinrich Debus	351
Ueber den Ursprung und die Zusammensetzung des Condurrit's; von Dr. med. J. Blyth	362
Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure; v. H. Vohl	377
Bestimmungen des Verhältnisses, in welchem der Schwefel in seinen zwei verschiedenen Formen in den schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen enthalten ist; von Th. Fleitmann	380
Ueber Darstellung der cyansauren Kali's und Harnstoffs; von Carl Clemm	382
Berberin in der Columbowurzel	384

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXVI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Bildung von Harnstoff und Schwefelcyan aus Knallsäure;

von Dr. *John Hall Gladstone.*

In Folge der Untersuchung Gay-Lussac's und Liebig's über Knallsäure nahmen dieselben an, dafs wahrscheinlich durch Entfernung des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff aus dem knallsauren Kupferoxyd-Ammoniak Harnstoff gebildet werde, doch wurde zur Begründung dieser Annahme kein Versuch angestellt. Die Entdeckung Wöhler's, dafs Harnstoff durch Vereinigung von Cyansäure und Ammoniak künstlich erzeugt werden kann, machte die eben angeführte Annahme sehr wahrscheinlich. Da nun aber in neuerer Zeit der früher angenommene Zusammenhang zwischen der Knallsäure und der Cyanreihe bestritten wurde, so schien es wünschenswerth, diese interessante und in theoretischer Beziehung wichtige Untersuchung wieder aufzunehmen. Dieselbe wurde im Laboratorium zu Giefsen ausgeführt.

Das Knallsilber wurde nach der in Geiger's Handbuch angegebenen Methode dargestellt, nach welcher 1 Thl. kupferhaltiges Silber, das wenigstens $^{9}/_{10}$ reines Silber enthält, in 10 Thln. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. in der Wärme aufgelöst und hierauf mit 20 Thln. Alkohol von 85 pC. versetzt

wird. Das Gemenge wird bis zum Sieden erhitzt und hierauf bei Seite gesetzt, bis sich das Knallsilber vollständig ausgeschieden hat. Das ausgewaschene Salz wird hierauf mit metallischem Kupfer und viel Wasser in Berührung gebracht, wobei das Silber ausgeschieden und ein lösliches knallsaures Kupferoxyd gebildet wird. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak versetzt, wodurch ein Atom Kupfer aus der Verbindung verdrängt wurde, an dessen Stelle Ammonium trat. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff liefs sich das Kupfer vollständig fällen und die filtrirte Lösung enthielt Schwefelammonium, Ammoniak und die gebildeten Zersetzungsproducte. Während des Abdampfens derselben schied sich etwas Schwefelkupfer und Kupferoxydul aus, sowie später ein graulich-weifses Pulver, das bei der Zersetzung mittelst Säuren Kupferoxydul lieferte, sowie eine in Wasser lösliche Säure, welche mit Eisenoxydsalzen die tiefrothe, characteristische Reaction von Schwefelcyan lieferte.

Die von den Niederschlägen abfiltrirte und zu einem geringen Volum abgedampfte Flüssigkeit gab mit Salpetersäure, sowie mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag, vollkommen ähnlich denen des Harnstoffs, und enthielt aufserdem die Ammoniakverbindung einer Substanz, welche mit Eisenoxydlösung die Schwefelcyanreaction zeigte.

Zur Trennung dieser beiden Substanzen wurde die Lösung mit Bleioxydhydrat erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben war. Sämmtliches Schwefelcyan wurde hierdurch als basisches Schwefelcyanblei niedergeschlagen und durch Filtration entfernt. Die Flüssigkeit enthielt nun noch eine Spur von Kupfer gelöst, welche durch wenig Schwefelwasserstoff entfernt wurde, worauf die Lösung beim Verdampfen Krystalle von reinem Harnstoff lieferte.

Harnstoff. Der Harnstoff wurde in oxalsaures Salz verwandelt und dieser mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,4165 Grm. Substanz gaben 0,357 Grm. Kohlensäure und 0,1825 Grm. Wasser.

II. 0,8345 Grm. Substanz, nochmals umkrystallisirt, gaben 0,2815 Grm. Wasser und 0,1460 Grm. Wasser.

Diese Analysen sind auf 100 Thle. berechnet, mit der theoretischen Zusammensetzung des oxalsauren Harnstoffs, nach der Formel : $C_2\ H_4\ N_2\ O_2,\ C_2\ O_3,\ HO$ zusammengestellt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
Kohlenstoff	24	22,86	23,38	22,93
Wasserstoff	5	4,76	4,88	4,84
Stickstoff	28	26,67	"	"
Sauerstoff	48	45,71	"	"
	105	100,00.		

Auch wurde eine Stickstoffbestimmung nach der sogenannten qualitativen Methode angestellt. In drei Röhren wurde folgendes Verhältnifs beobachtet :

Kohlensäure	202	188	129
Stickstoff	98	94	67

Diefs giebt das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu Stickstoffatomen wie 2 : 1, oder dasselbe wie in dem oxalsauren Harnstoff.

Schwefelcyanverbindung. Das Gemenge von Bleioxydhydrat und Schwefelcyanblei, von dem die Harnstofflösung abfiltrirt worden war, wurde mit Schwefelammonium zersetzt und der Ueberschufs davon wieder durch Sieden entfernt. Die Lösung wurde nun mit Salpetersäure angesäuert, worauf durch salpetersaures Silberoxyd ein reichlicher weifser Niederschlag entstand, der am Lichte sich schwärzte. Das beim Abdampfen ausgeschiedene Kupfersalz wurde in ähnlicher Weise behandelt.

Eine gewogene Menge des Silberniederschlags wurde mit starker Salpetersäure oxydirt und nach vollkommener Lösung das Silber und die Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Methode bestimmt.

0,4650 Grm. Substanz gaben 0,400 Grm. Chlorsilber und 0,6565 Grm. schwefelsauren Baryt.

Ein anderer Theil des Salzes wurde durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,5730 Grm. gaben 0,1435 Grm. Kohlensäure.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel : Ag, C_2 NS, und geben in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
Silber	108	65,06	64,80
Kohlenstoff	12	7,23	6,83
Stickstoff	14	8,43	„
Schwefel	32	19,28	19,48
	166	100,00	100,00.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs Harnstoff und Schwefelcyanammonium die Zersetzungsproducte des knallsauren Kupferoxyd-Ammoniaks mittelst Schwefelwasserstoff sind, und bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs habe ich keine anderen bemerken können.

Nach der schon lange angenommenen Constitution der Knallsäure hat die Erklärung des Vorgangs keine Schwierigkeit. Bei der Zersetzung des Kupfersalzes mittelst Schwefelwasserstoff setzt sich die eine Hälfte der Knallsäure, welche mit Ammoniak verbunden ist, in Harnstoff um :

$$NH_4O, C_2NO = C_2N_2H_4O_2,$$

während die andere Hälfte der Säure, welche mit Kupferoxyd in Verbindung war, sich mit 2 Atomen Schwefelwasserstoff vereinigt und Schwefelcyanwasserstoff und Wasser bildet :

$$CyO, 2\,HS = Cy\,S_2\,H + HO.$$

Die ganze Zersetzung läfst sich daher folgendermafsen darstellen :

1 At. knallsaures Kupferoxyd-Ammoniak	Cu	C_4	N_2	H_4	O_4	
+ 3 At. Schwefelwasserstoff				H_3		S_3
	Cu	C_4	N_2	H_7	O_4	S_3
geben						
+ 1 At. Schwefelkupfer	Cu					S
+ 1 At. Harnstoff		C_2	N_2	H_4	O_2	
+ 1 At. Schwefelcyanwasserstoff		C_2	N	H		S_2
+ 2 At. Wasser				H_2	O_2	
	Cu	C_4	N_2	H_7	O_4	S_3.

Ueber die chemische Constitution des Cholesterins;

von *Constantin Zwenger.*

(Gelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Marburg.)

Durch zahlreiche Analysen ist zwar die procentische Zusammensetzung des Cholesterins ziemlich festgestellt, über die chemische Constitution dieses so indifferenten Körpers hat man jedoch nicht den geringsten Aufschlufs. Das Studium der Zersetzungsproducte wird nur allein über diesen Punkt einiges Licht verbreiten können. In diesem Sinne habe ich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cholesterin studirt und die erhaltenen Resultate scheinen geeignet, einen sicheren Schlufs über dessen chemische Constitution zu erlauben.

Bringt man zu concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt wurde, während die Mischung noch warm ist (60—70°), Cholesterin, und tröpfelt dann vorsichtig unter Umrühren so lange Schwefelsäure hinzu, bis die ganze Masse des Cholesterins ihre krystallinische Beschaffenheit verloren, weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist, so erzeugen sich aus dem Cholesterin drei neue feste Koh-

lenwasserstoffe, die in Verbindung mit Schwefelsäure jene rothe Färbung hervorbringen. Es wird hierbei weder schweflige Säure noch sonst ein Gas frei, die zersetzte Masse enthält aufser unzersetztem Cholesterin hauptsächlich nur jene drei Körper. Durch Zusatz von vielem Wasser verschwindet nach kurzer Zeit die rothe Farbe, die Masse wird weifs oder gelblich und quillt je nach dem kürzeren oder längeren Einwirken der Schwefelsäure mehr oder weniger auf. Durch Auswaschen kann die Schwefelsäure ziemlich vollständig entfernt werden. Die abfiltrirte Schwefelsäure ist farblos und enthält nur Spuren von organischer Materie gelöst.

Dieses so zersetzte Cholesterin wird nun so lange mit Aether ausgekocht, bis derselbe nicht mehr gefärbt erscheint und nur noch geringe Mengen organischer Substanz aus dem Rückstand auszieht. Die gelblich gefärbte ätherische Lösung enthält zwei Kohlenwasserstoffe, der vom Aether ungelöste Rückstand ist der dritte. Diese drei Körper will ich mit dem gemeinschaftlichen Namen Cholesterilin bezeichnen und sie durch die Buchstaben a, b und c unterscheiden.

Läfst man sogleich concentrirte Schwefelsäure auf Cholesterin einwirken, so geht der Zersetzungsprocefs rascher vor sich, es bilden sich im Anfang gleichfalls jene Kohlenwasserstoffe, die aber schnell eine fernere Zersetzung erfahren, die Masse wird pechartig. Die Schwefelsäure selbst färbt sich dunkel und bei einer etwas höheren Temperatur entwickelt sich schweflige Säure.

Das Cholesterin, das zu diesen Versuchen angewandt wurde, war aus Gallensteinen dargestellt und chemisch rein, die Fette waren durch Kali entfernt.

Die drei neuen Körper enthalten, um es gleich hier anzuführen, keinen Schwefel; durch wiederholt angestellte genaue Versuche habe ich mich von dessen Abwesenheit vollkommen überzeugt.

a Cholesterilin.

Der vom Aether nicht gelöste Rückstand, das a Cholesterilin, ist, wie man es so erhält, erdig, weifs, etwas gelblich gefärbt, die gelbe Farbe tritt deutlicher hervor, wenn es befeuchtet wird. Es löst sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol, in Aether ist es nur sehr wenig löslich, aus der kochend dargestellten ätherischen Lösung kann es jedoch in geringer Menge krystallisirt erhalten werden, daher findet man es auch stets in der abfiltrirten ätherischen Lösung, worin die beiden anderen Kohlenwasserstoffe aufgelöst sind. In ätherischen Oelen ist es in der Wärme auflöslich. Aus Terpentinöl krystallisirt es in kleinen, feinen, schwachglänzenden, weifsen Nadeln, die einen Stich in's Gelbe besitzen. Eine in der Wärme vollständig gesättigte Lösung des Terpentinöls erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei. Es ist ohne Geruch und Geschmack und leichter wie Wasser.

Von Chlor wird es bei gewöhnlicher Temperatur schon zersetzt; concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer braunröthlichen, weichen, harzartigen Masse; durch Aether oder Wasser wird diese Verbindung leicht zerlegt und das a Cholesterilin, wenn die Schwefelsäure nicht zu lange einwirkte, gröfstentheils wieder unverändert abgeschieden. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird es nur schwer, von rauchender Salpetersäure leichter zersetzt, es bläht sich hierbei schaumartig auf und das Endproduct der Oxydation scheint hauptsächlich die von Redtenbacher entdeckte Cholesterinsäure zu seyn.

Das a Cholesterilin kann kaum ohne Zersetzung geschmolzen werden, nur bei sehr kleinen Mengen und schnellem Erhitzen gelingt es zuweilen; vor dem Schmelzen wird es gelb und das geschmolzene erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten, durchsichtigen, amorphen, spröden Masse. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 240°.

I. 0,212 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,232 Wasser und 0,686 Kohlensäure.

II. 0,213 Grm. aus Terpentinöl krystallisirtes a Cholesterilin gaben 0,231 Wasser und 0,6865 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.		Mittel
Kohlenstoff	88,22	87,89	88,05
Wasserstoff	12,15	12,04	12,09
	100,37	99,93	100,14.

b Cholesterilin.

Das b und c Cholesterilin findet sich in der von dem a Cholesterilin abfiltrirten ätherischen Lösung; durch Zusatz von Alkohol werden beide als eine gelbe harzige Masse gefällt, während das unzersetzt gebliebene Cholesterin in Auflösung bleibt. Löst man den Niederschlag in Aether, so bleibt das a Cholesterilin gröfstentheils ungelöst zurück. Beim sehr langsamen freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung in einem schmalen, hohen Gefäfse scheidet sich zuerst das b Cholesterilin krystallinisch daraus ab, während das c Cholesterilin sich erst später als eine harzartige Masse niederschlägt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Aether wird das b Cholesterilin rein erhalten. Die Quantität, die man erhält, ist immer nur unbedeutend.

Das b Cholesterilin ist in Wasser unlöslich, von Alkohol werden nur Spuren gelöst, in Aether löst es sich in der Wärme ziemlich leicht. Aus der heifsen Aetherlösung krystallisirt es, wenn es vollkommen rein war, in weifsen, glänzenden Blättchen; beim freiwilligen Verdunsten des Aethers schiefst es am Rande der Flüssigkeit in einem Ringe von feinen, weifsen Nadeln an. Der Glanz dieser Krystalle ist ausgezeichnet und steht kaum dem des Cholesterins nach. In fetten und ätherischen Oelen ist es in der Wärme gleichfalls leicht löslich.

Es schmilzt bei ungefähr 255° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, glänzenden durchscheinenden Masse. Erhält man es längere Zeit im Schmelzen, oder erhitzt man es sehr langsam bis zum Schmelzpunkt, so tritt Zersetzung ein, es färbt sich unter Entwickelung von anderen Kohlenwasserstoffen gelb und krystallisirt dann beim Erkalten entweder gar nicht mehr, oder nur theilweise. Es ist geruch- und geschmacklos und leichter wie Wasser.

Das Verhalten des b Cholesterilins gegen Säuren ist ähnlich dem des a Cholesterilins. Schwefelsäure vereinigt sich gleichfalls damit zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse, welche sich theilweise in der freien Schwefelsäure löst, die dadurch beim auffallenden Lichte im Anfang smaragdgrün und später dunkelgrün und beim durchfallenden Lichte dunkelroth gefärbt erscheint. Die Verbindung des a Cholesterilins mit Schwefelsäure löst sich zwar auch in freier Schwefelsäure, die Farbe ist aber beim auffallenden Lichte schmutzig dunkelgrün und beim durchfallenden Lichte dunkelbraun.

I. 0,161 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1755 Wasser und 0,521 Kohlensäure.

II. 0,1315 Grm. Substanz gaben 0,145 Wasser und 0,426 Kohlensäure.

Diese Zahlen auf 100 berechnet, geben:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	88,25	88,33	88,29
Wasserstoff	12,11	12,25	12,18
	100,36	100,58	100,47.

c Cholesterilin.

Das c Cholesterilin, welches sich aus der ätherischen Lösung, nachdem sich das b Cholesterilin daraus abgeschieden hat, als eine gelbe, harzartige Masse niederschlägt, kann durch Auflösen in kaltem Aether, worin es sehr leicht löslich ist, sodann durch Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol und abermaliges

Lösen in Aether, leicht rein gewonnen werden. Es ist in Wasser unlöslich und schwerlöslich in Alkohol. Von ätherischen und fetten Oelen wird es in der Wärme mit Leichtigkeit gelöst.

Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung erhält man gewöhnlich eine gelblich gefärbte harzige Masse. Aus einer sehr verdünnten ätherischen Lösung wird das c Cholesterilin durch Zusatz von Weingeist als ein schwach gelblich gefärbtes, beinahe weifses Pulver gefällt, das unter dem Mikroskop keine Spur von krystallinischer Beschaffenheit erkennen läfst.

Gegen Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe und ist auch wie diese ohne Geruch und Geschmack und leichter wie Wasser.

Das c Cholesterilin schmilzt in dünnen Schichten bei 127° und erstarrt zu einer amorphen, durchsichtigen, spröden, schwach gelblich gefärbten Masse. Es kann nicht sublimirt werden. Bei der trocknen Destillation verwandelt es sich gröfstentheils in ein ätherisches Oel von nicht unangenehmem, aromatischem Geruch, und im Rückstand bleibt eine nur geringe Menge Kohle.

I. 0,2455 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleixyd verbrannt, 0,2645 Wasser und 0,7920 Kohlensäure.

II. 0,242 Grm. Substanz gaben 0,262 Wasser und 0,780 Kohlensäure.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	87,98	87,87	87,92
Wasserstoff	11,96	12,02	11,99
	99,94	99,89	99,91.

Diese drei Kohlenwasserstoffe werden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cholesterin stets zu gleicher Zeit abgeschieden; ich habe wenigstens Schwefelsäure sehr oft unter den verschiedensten Abänderungen auf Cholesterin einwirken lassen und zwar mitunter nur so schwach, dafs der gröfste Theil des

Cholesterins unzersetzt blieb, aber immer konnte ich jene drei Kohlenwasserstoffe neben einander nachweisen. Ich habe ferner durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die einzelnen Kohlenwasserstoffe keine Umwandlung des einen in den anderen hervorbringen können und es scheint demnach, als wenn sie als das ständige primäre Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Cholesterin angesehen werden müfsten.

Vergleicht man die Analysen dieser drei Kohlenwasserstoffe unter sich:

	a Cholesterilin.	b Cholesterilin.	c Cholesterilin.
Kohlenstoff	88,05	88,29	87,92
Wasserstoff	12,09	12,18	11,99
	100,14	100,47	99,91,

so zeigt sich auf den ersten Blick, dafs sie eine gleiche oder vielmehr eine sehr ähnliche procentische Zusammensetzung besitzen.

Es lassen sich, wenn man diese Kohlenwasserstoffe als isomer oder polymer betrachtet, sehr viele Formeln darnach berechnen, die alle, durch Hinzurechnen von Wasser, mehr oder weniger gut mit der Zusammensetzung des Cholesterins in Einklang zu bringen sind. Betrachtet man hingegen diese drei Kohlenwasserstoffe als verschieden zusammengesetzt, so läfst sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Cholesterins die Formel : C_{61} H_{69} O_{3} aufstellen, die am genauesten mit der Zusammensetzung des Cholesterins sowohl wie mit den daraus abgeleiteten Formeln der drei Kohlenwasserstoffe übereinstimmt, und aus diesem Grunde, wie auch im Allgemeinen, die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich haben mag.

Das Cholesterin hat man sehr oft und mit immer gleichem Resultat untersucht. In der letzten Zeit ist es von Marchand und später von Schwendler und Meifsner in Wöhler's Laboratorium mit aller Sorgfalt der Analyse unterworfen worden. Sie fanden in 100 Theilen :

	Marchand	Sch. u. M.
Kohlenstoff	83,79	84,12
Wasserstoff	11,99	12,03
Sauerstoff	4,22	3,85
	100,00	100,00.

Die Formel : C_{81} H_{69} O_3 giebt in 100 Theilen :

81 Aeq.	Kohlenstoff	6075,0	83,93
69 „	Wasserstoff	862,5	11,91
3 „	Sauerstoff	300,0	4,16
		7237,5	100,00.

Schwendler und Meifsner haben ferner eine Verbindung des Cholesterins mit Krystallwasser untersucht, und fanden im Mittel von vier Analysen 2,80 pC. Wasser, sie bemerken hierbei, dafs der gefundene Wassergehalt, wegen einem geringen Verlust beim Trocknen, etwas zu niedrig ausgefallen wäre. Die Formel : C_{81} H_{69} O_3 + 2 aq. verlangt 3,00 pC. Wasser. Wie man sieht, kann die Uebereinstimmung kaum gröfser seyn.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cholesterin wird also dem Cholesterin ganz einfach Wasser entzogen und diese drei Kohlenwasserstoffe werden abgeschieden. Legt man die angeführte Formel zu Grunde, so läfst sich diefs z. B. durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_{81}\ H_{69}\ O_3 = C_{32}\ H_{26} + C_{22}\ H_{18} + C_{27}\ H_{22} + 3\ HO.$$

Die drei Kohlenwasserstoffe der Gleichung geben in 100 Theilen :

	C_{32} H_{26}	C_{22} H_{18}	C_{27} H_{22}
Kohlenstoff	88,07	88,00	88,04
Wasserstoff	11,93	12,00	11,96
	100,00	100,00	100,00.

Die procentische Zusammensetzung dieser drei Formeln ist sowohl unter sich, als auch mit dem gefundenen Resultate der drei Kohlenwasserstoffe so nahe übereinstimmend, dafs natürlich durch die Analyse selbst nicht entschieden werden kann, welche von diesen Formeln diesem oder jenem Kohlenwasserstoffe angehört.

Ich wiederhole es, diese Formeln haben nur insofern Gültigkeit, und zwar auch dann nur eine sehr relative, wenn man voraussetzt, dafs die drei Kohlenwasserstoffe weder isomer, noch polymer sind.

Wie dem nun seyn mag, aus allem dem geht hervor, dafs das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffes und zwar eines Kohlenwasserstoffes, der, wie vorliegende Versuche zu beweisen scheinen, selbst wieder als eine Verbindung von mehreren Kohlenwasserstoffen unter sich anzusehen ist, betrachtet werden mufs. Das ganze Verhalten des Cholesterins reiht es übrigens schon von selbst entschieden den Kohlenwasserstoffen an.

In einer zweiten Abhandlung werde ich die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin beschreiben und die Oxydations- und Zersetzungsproducte der drei Kohlenwasserstoffe näher charakterisiren, es wird sich hierbei, wie ich hoffe, herausstellen, welche rationelle Formel dem Cholesterin eigentlich zukommt.

Untersuchung der Eruptionsproducte des Hekla;

von Dr. *Friedr. Aug. Genth*,

Privatdocenten der Mineralogie und Chemie zu Marburg.

Es ist auffallend, dafs den Laven der noch thätigen Vulkane von den Chemikern bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, dafs wir aufser einigen vereinzelt dastehenden Analysen von Laven des Vesuv und Aetna, keine weiteren Arbeiten besitzen, und namentlich eine Untersuchung mangelt, welche zum Zweck gehabt hätte, die Eruptionsproducte *eines* vulkanischen Heerdes aus verschiedenen Zeiten mit einander zu vergleichen, um festzustellen: ob sich bei späteren Ausbrüchen eine constante Zu- oder Abnahme einzelner Bestandtheile zeigen

würde; ob alle Producte im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hätten; oder ob gar kein Zusammenhang unter denselben statt fände.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die verschiedenen Eruptionsproducte des Hekla untersucht, und theile das Resultat in Nachfolgendem mit.

Das Material zur Untersuchung verdanke ich, ebenso wie die Angabe über die geognostischen Verhältnisse, unter welchen die Laven auftreten, der gütigen Mittheilung des Herr. Prof. Bunsen, und erlaube mir über das Vorkommen derselben dessen eigne Worte hier folgen zu lassen.

„Der mit dem Namen Thjorsá-Lava bezeichnete Strom scheint zu den ältesten zu gehören, welche den westlichen Abhängen des Hekla entquollen sind. Er besitzt eine sehr bedeutende Ausdehnung und erstreckt sich weit in die Ebene der Thjorsá hinab, bis an die gegen drei Meilen vom Hekla entfernten Ufer dieses Stromes.

Ein anderer, offenbar jüngerer, Strom hat sich in der Nähe von Háls in ein aus Tuffhügeln gebildetes Thal ergossen, welches auf der einen Seite vom Bjólfell, Stritta und Lángafell, auf der andern vom Tindafell und Gráfell begrenzt wird. Das zur Analyse verwandte Handstück dieses Stromes ist von der Stelle genommen, wo sich ein Zweig der Lava in einen kleinen seitlichen Thaleinschnitt (Selskard) ergossen hat.

Auf dieser Lava ruht ein jüngerer Strom, der den Namen Efrallvolshraun führt, und der jenseits und oberhalb des Raudöldhur-Kraters seinen Ursprung genommen hat. Derselbe erreicht an einigen Stellen eine Mächtigkeit von 50 Fufs und darüber.

Der letzte Lavaergufs des Vulkans vom Jahre 1845 hat ebenfalls am westlichen Abhange des Berges, vom tiefsten neuen Krater aus, stattgefunden. Das zur Analyse verwandte Stück dieser Lava ist vom unteren Ende des Stromes, oberhalb Nae-

furholt, und die vulkanische Asche von einer reinen Schneefläche in unmittelbarer Nähe jenes neuen Kraters genommen.*

Bevor ich mich zur Beschreibung und Zusammensetzung der Laven selbst wende, sey mir erlaubt, kurz die Methoden anzugeben, nach welchen dieselben analysirt wurden.

Da sämmtliche Laven in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wurden sie mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die anhaltend geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden und bestimmt.

Das stark sauere Filtrat wurde hierauf mit der gerade hinreichenden Menge Ammoniak gefällt und bei Abschlufs der Luft lange (2 bis 8 Tage) stehen gelassen, um die Thonerde möglichst vollständig abzuscheiden, der gemengte Niederschlag abfiltrirt und nach dem Auswaschen getrocknet und geglüht. Der geglühte Niederschlag wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, dem Gewicht nach bestimmt und der übrigen hinzugefügt; das Filtrat in einem geräumigen Platingefäfs anhaltend mit concentrirtem Aetzkali gekocht und das Eisenoxyd mit der geringen Menge Magnesia abfiltrirt. Die Thonerde wurde aus dem Filtrat, nachdem es schwach angesäuert war, durch Schwefelammonium niedergeschlagen; der Niederschlag von Eisenoxyd und Magnesia aber in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak das Eisenoxyd gefällt und die Lösung, welche die Magnesia enthielt, zur übrigen Magnesia-Lösung gefügt.

Nachdem das Filtrat vom Thonerde-Eisenoxyd-Niederschlag schwach angesäuert war, wurde es auf ein kleines Volum eingedampft und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Dabei schieden sich *stets* noch geringe Mengen von Thonerde ab, welche abfiltrirt und der übrigen hinzugefügt wurden; in dem Filtrat von dieser Thonerde wurde durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt und das Filtrat von der oxalsauren Kalkerde

zur Trockne verdampft, und durch Glühen der Salmiak fortgeschafft. Die aus der Zersetzung des Chlormagnesiums gebildete Magnesia wurde durch Digestion mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit vielem Ammoniak versetzt und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron niedergeschlagen. Nach mindestens 24stündigem Stehenlassen wurde der Niederschlag mit seiner eignen Mutterlauge aufs Filter gebracht, mit Ammoniak ausgewaschen, und die Magnesia als pyrophosphorsaure gewogen. — Zur Bestimmung der Alkalien wurde die, mit Wasser befeuchtete, in einem Platinschälchen befindliche Substanz, durch Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen, die zersetzte Masse mit Schwefelsäure befeuchtet, der Ueberschufs derselben verjagt, sehr stark geglüht und mit Wasser ausgelaugt. Das Filtrat machte ich nun mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer und fällte die kochende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt; die abfiltrirte Lösung aber mit oxalsaurem und kohlensaurem Ammoniak. Die sehr geringen Mengen von Baryt, welche dann noch in Lösung sind, werden durch kohlensaures und Aetzammoniak niedergeschlagen, nachdem die Lösung zu einem sehr kleinen Volum abgedampft war, hierauf zur Trockne verdampft, der Salmiak verjagt und mit Quecksilberoxyd der Rest der Magnesia von dem Chlornatrium und Chlorkalium getrennt. Hierauf bestimmte ich die Menge der beiden Chlormetalle, dann das Kali als Platinchloridkalium und das Natron durch Rechnung.

Indem ich mich nun zur eigentlichen Untersuchung wende, will ich die verschiedenen Laven in der Reihenfolge abhandeln, wie sie der Vulkan ergossen hat. Die Zusammensetzung der ganzen Lava werde ich stets zuerst geben, und wenn einzelne Mineralien in derselben in so grofser Menge sich ausgeschieden haben, dafs eine Analyse von diesen möglich war, dieselbe folgen lassen.

1. *Thjorsá-Lava.*

Sie besteht aus einem Gemenge von hauptsächlich drei Substanzen, der Lavagrundmasse von grauschwarzer Farbe voller Blasenräume, welche zum Theil ausgefüllt sind mit den beiden andern Gemengtheilen, einem neuen Mineral „Thjorsauit" und mit Chrysolith; zum Theil leer sind, und in deren Wandungen sich dann kleine rhombische Krystallflächen zeigen. Die Lavagrundmasse bildet etwa $^2/_3$ der ganzen Lava; sie ist aber zu sehr durchwachsen von den andern Bestandtheilen, so dafs es unmöglich war, eine zur Analyse hinreichende Menge derselben zu erhalten.

Die Analyse der gemengten Lava gab folgende Resultate :

I. 1,5499 Grm. Lava gaben :
0,7688 „ Kieselsäure,
0,2618 „ Thonerde,
0,2053 „ Eisenoxyd,
0,3274 „ pyrophosphorsaure Magnesia,
0,3617 „ kohlensaure Kalkerde,
Spuren von Manganoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul.

II. 2,5120 Grm. gaben :
0,0669 „ Chlornatrium und Chlorkalium und
0,0263 „ Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung dieser Lava ist hiernach:

Kieselsäure . . .	49,60	enthält Sauerstoff	26,25	
Thonerde	16,89	„ „	7,90	
Eisenoxydul . . .	11,92	„ „	2,65	
Manganoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul	Spuren			
Magnesia	7,56	„ „	3,01	= 9,74
Kalkerde	13,07	„ „	3,73	
Natron	1,24	„ „	0,32	
Kali	0,20	„ „	0,03	
	100,48.			

(Die Werte 2,65 bis 0,03 sind durch eine Klammer zu = 9,74 zusammengefasst.)

Nach dieser Analyse ist also das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen $\dot{R}$, zur Thonerde und Kieselsäure, wie :

9,74	:	7,90	:	26,25
1,23	:	1,0	:	3,3
5	:	4	:	13.

Es läfst sich demnach das Verhältnifs, in welchem die Bestandtheile in dieser Lava enthalten sind, übersichtlich am besten ausdrücken durch :

$$5\ \dot{R}_3\ \dddot{Si}_2 + \ddot{Al}_4\ \dddot{Si}_3.$$

Es bleibt noch übrig, die in der Thjorsá-Lava ausgeschiedenen Mineralien etwas näher zu betrachten.

a. *Thjorsauit.*

? Klinorhombisch; deutlich spaltbar nach einer Richtung. Bruch uneben, in's Muschelige. Glasglanz, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig. Durchsichtig, weifs in's Graue; Strichpulver weifs. Spec. Gew. bei 17° = 2,688; Härte = 6; Spröde.

Vor dem Löthrohre für sich in dünnen Splittern zu einem Glase schmelzbar. Löslich in Borax und, unter Abscheidung eines Kieselskeletts, in Phosphorsalz. Unlöslich in Chlorwasserstoffsäure.

Krystallinisch-blättrige Massen, eingewachsen in der Lava vom Ufer der Thjorsá, und die Blasenräume derselben ausfüllend.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 1,2342 Grm. Substanz gaben :

0,6067 „ Kieselsäure,

0,0200 „ Eisenoxyd,

0,3808 „ kohlensaure Kalkerde,

Spuren von Magnesia und Manganoxydul.

Die Bestimmung der Thonerde ging verloren.

II. 0,8314 Grm. des Thjorsauits gaben :

0,4021 „ Kieselsäure,

0,2544 „ Thonerde,

0,0114 Grm. Eisenoxyd,
0,2548 „ kohlensaure Kalkerde,
0,0226 „ pyrophosphorsaure Magnesia,
Spur Manganoxydul.

III. 1,089 Grm. gaben:
0,0340 „ Chlornatrium und Chlorkalium,
0,0353 „ Platinchloridkalium.

Nach diesen Resultaten ist die procentische Zusammensetzung des Thjorsauits:

	I.	II. u. III.				
Kieselsäure	49,15	48,36	enthält Sauerstoff		25,59	
Thonerde	verloren	30,59	„	„	14,30	= 14,71
Eisenoxyd	1,62	1,37	„	„	0,41	
Magnesia	Spur	0,97	„	„	0,39	= 5,68
Manganoxydul	Spur	Spur				
Kalkerde	17,28	17,16	„	„	4,90	
Natron	„	1,13	„	„	0,29	
Kali	„	0,62	„	„	0,10	
		100,20.				

Setzt man die geringe Menge Eisenoxyd als vicarirenden Bestandtheil zur Thonerde, so ist das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen $\dot{R}$, zu dem der Basen $\ddot{\overline{R}}$, und der Kieselsäure wie:

5,68	:	14,71	:	25,59
1	:	2,4	:	4,5
2	:	5	:	9

wonach die Formel: $2\ \dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 5\ \ddot{\overline{Al}}\ \dddot{Si}$ für den Thjorsauit anzunehmen ist.

Interessant ist das Verhältnifs, in welchem der Thjorsauit zu dem Skapolith einerseits und dem Barsowit und dem Bytownit anderseits steht. Verdoppeln wir die Formeln dieser Mineralien, so erhalten wir:

Skapolith	=	$2\ \dot{R}_3\ddot{Si}_2 + 4\ \dddot{Al}\dddot{Si}$
Thjorsauit	=	$2\ \dot{R}_3\ddot{Si}_2 + 5\ \dddot{Al}\dddot{Si}$
Barsowit, Bytownit	=	$2\ \dot{R}_3\ddot{Si}_2 + 6\ \dddot{Al}\dddot{Si}$

b. *Chrysolith.*

Kleine runde Körner von hell gelbgrüner Farbe und starkem Glasglanz. Spec. Gew. bei 17° = 3,226.

Die übrigen Eigenschaften wie gewöhnlich.

Eingewachsen in Thjorsauit.

Die Analyse gab folgende Resultate :

0,250 Grm. Substanz gaben :

0,1086 „ Kieselsäure,

0,3444 „ pyrophosphorsaure Magnesia,

0,0008 „ Nickeloxydul mit Spur Kobaltoxydul.

Das Eisenoxyd mit einer Spur Thonerde und Magnesia ging verloren; das Eisenoxydul wurde defshalb aus dem Verlust bestimmt.

Die procentische Zusammensetzung ist :

Kieselsäure . . .	43,44	enthält	Sauerstoff	22,99	
Magnesia	49,31	„	„	19,65	21,22
Nickeloxydul . . .	0,32	„	„	0,03	
Kobaltoxydul . . .	Spur				
Eisenoxydul . . .	6,93	„	„	1,54	
Thonerde	Spur				
	100,00.				

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen $\dot{R}$ zu dem der Kieselsäure ist also, wie :

21,22 : 22,99 *)

1 : 1

*) Dadurch, dafs das verloren gegangene Eisenoxyd noch Magnesia enthielt, wird der Sauerstoffgehalt der Basen $\dot{R}$ nicht gleich dem der $\dddot{Si}$, sondern etwas zu niedrig.

also übereinstimmend mit der für diefs Mineral bestehenden Formel = $\dot{R}_3 \dddot{Si}$.

2. *Lava von Háls.*

Krystallinisch. Krystallsystem unbekannt, ? rhombisch.
Spaltbarkeit bemerkbar.

Bruch uneben; matt, auf den Krystall- und Spaltungsflächen schwacher Glasglanz; undurchsichtig; grauschwarz. Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,919. H. = 5,5 — 6. — Schwach magnetisch.

Vor dem Löthrohre in kleinen Stücken zu einer schwarzen glasigen Kugel. Mit Borax und Phosphorsalz die Reactionen auf Eisen gebend.

Unlöslich in Chlorwasserstoffsäure.

Derb, feinkörnig-krystallinisch; voller Blasenräume, in denen sich sehr kleine rhombische Krystallflächen wahrnehmen lassen.

Selten ist ein weifses krystallinisch-blättriges Mineral (? Thjorsauit) nud schlackiges Magneteisen eingesprengt.

Die Analyse des reinen Minerals gab folgende Resultate :

I. 1,9918 Grm. Substanz gaben :
1,1139 » Kieselsäure,
0,3003 » Thonerde,
0,3359 » Eisenoxyd,
0,2325 » kohlensaure Kalkerde,
0,2341 » pyrophosphorsaure Magnesia,
Spur Manganoxydul.

II. 2,4420 Grm. Lava gaben :
0,1506 » Chlornatrium und Chlorkalium,
0,1144 » Platinchloridkalium.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung :

Kieselsäure	55,92	enthält Sauerstoff	29,60	
Thonerde	15,08	» »	7,05	
Eisenoxydul	15,18	» »	3,37	= 7,73
Manganoxydul . .	Spur			
Magnesia	4,21	» »	1,68	
Kalkerde	6,54	» »	1,87	
Natron	2,51	» »	0,65	
Kali	0,95	» »	0,16	
	100,39.			

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen der Basen $\dot{R}$, der Thonerde und der Kieselsäure,

wie : 7,73 : 7,05 : 29,60; diefs ist nahe
1 : 1 : 4

woraus sich für diese Lava die Formel :

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\dddot{Si}_2$$

ergiebt, und der die Analyse noch genauer entspricht, wenn man annimmt, dafs eine geringe Menge Eisen als Oxyd vorhanden ist und 1,5% Eisenoxyd als vicarirender Bestandtheil für Thonerde auftritt.

Diese Analyse zeigt, dafs die Lava von Háls dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie Laurent's Wichtyn (Wichtisit, Hausmann). Die s. g. mineralogischen Merkmale stimmen ebenfalls, soweit sie sich vergleichen lassen, überein.

Zur bequemeren Vergleichung will ich hier beide Analysen neben einander stellen:

	Wichtisit von Wichtis (Laurent)	Wichtisit von Háls
Kieselsäure	56,3	55,92
Thonerde	13,3	15,08
Eisenoxyd	4,0	1,50
Eisenoxydul	13,0	13,73
Manganoxydul	»	Spur
Magnesia	3,0	4,21

	Wichtisit von Wichtis (Laurent)	Wichtisit von Hals
Kalkerde	6,0	6,54
Natron	3,5	2,51
Kali	„	0,95
	99,1	100,44.

3. *Lava vom Efrahvolshraun.*

Unkrystallinisch. Bruch uneben, in's Muschelige. Matt. Schwarz in's Graue; Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,776; Härte = 5,5 — 6. — Schwach magnetisch.

Vor dem Löthrohre und gegen Chlorwasserstoffsäure wie die vorige.

Die scheinbar fast dichte Masse enthält viele sehr kleine Blasenräume, welche selten die Gröfse eines Hirsekorns erreichen. In der Lava sind etwa 2—3% eines weifsen feldspathartigen, krystallinisch-blättrigen Minerals eingesprengt, von welchem sich hie und da rektanguläre Durchschnitte von höchstens 0,002m Länge und 0,001m Breite wahrnehmen lassen.

Aufser diesem ? Orthoklas sind noch in viel geringerer Menge Chrysolith und s. g. schlackiges Magneteisen eingewachsen.

Diese Lava gab bei der Zerlegung folgende Resultate :

I. 1,8010 Grm. gaben :

1,0816 „ Kieselsäure,
0,2988 „ Thonerde,
0,2276 „ Eisenoxyd,
0,1206 „ pyrophosphorsaure Magnesia,
0,1788 „ kohlensaure Kalkerde,
Spur Manganoxydul.

II. 2,9515 Grm. Substanz gaben :

0,2680 „ Chlornatrium und Chlorkalium und
0,2212 „ Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung, aus diesen Resultaten berechnet, ist :

Kieseselsäure . . .	60,06	enthält Sauerstoff	31,79	
Thonerde	16,59	„ „	7,75	
Eisenoxydul . . .	11,37	„ „	2,53	} = 6,26
Manganoxydul . .	Spur			}
Magnesia	2,40	„ „	0,96	}
Kalkerde	5,56	„ „	1,59	}
Natron	3,60	„ „	0,93	}
Kali	1,45	„ „	0,25	}
	101,03.			

Die Sauerstoffmengen der Basen Ṙ zu denen der Thonerde und Kieselsäure verhalten sich wie :

$$6{,}26 : 7{,}75 : 31{,}79$$
$$1 : 1{,}24 : 5.$$

Wir bekommen das Verhältnifs, in welchem die Bestandtheile in dieser Lava enthalten sind, näherungsweise ausgedrückt durch die Formel :

$$3\,\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}_2,$$

oder zur besseren Vergleichung mit den vorhergehenden :

$$\dot{R}_3\,\dddot{Si}_2 + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}_3.$$

4. *Lava von 1845.*

Krystallinisch. — Bruch uneben in's Muschelige. Schwarz in's Graue; auf den sehr kleinen Krystallflächen metallischer Glasglanz, im Uebrigen schwacher Glasglanz bis matt. Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,819. — H. = 5,5 — 6,5. Schwach magnetisch.

Vor dem Löthrohre und gegen Chlorwasserstoffsäure wie die vorigen.

Blasig bis dicht; in den Blasenräumen zeigen sich die kleinen Krystallflächen. — Ein feldspathartiges Mineral, vielleicht das nämliche, wie in der Lava vom Efrahvolshraun, ist auch in dieser Lava, doch in viel geringerer Menge und kleineren Krystallen ausgeschieden.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 1,9758 Grm. Lava gaben :
1,1200 „ Kieselsäure,
0,2950 „ Thonerde,
0,3062 „ Eisenoxyd,
0,2262 „ kohlensaure Kalkerde,
0,2250 „ pyrophosphorsaure Magnesia und eine
Spur Manganoxydul.

II. 2,6916 Grm. Substanz gaben :
0,2211 „ Chlornatrium und Chlorkalium und
0,1491 „ Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung hieraus berechnet ist folgende :

Kieselsäure . . .	56,68	enthält	Sauerstoff	30,00	
Thonerde	14,93	„	„	6,97	
Eisenoxydul . . .	13,93	„	„	3,10	
Manganoxydul . .	Spur				
Magnesia	4,10	„	„	1,63	= 7,63
Kalkerde	6,41	„	„	1,83	
Natron	3,46	„	„	0,89	
Kali	1,07	„	„	0,18	
	100,58.				

Das Verhältnifs, in welchem der Sauerstoff der Basen $\dot{R}$, zu dem der Thonerde und Kieselsäure steht, ist also wie :

7,63 : 6,97 : 30,00
1 : 1 : 4, welches sich wiederum durch

die Formel : $\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + \dddot{\bar{A}l} \dddot{Si}_2$ ausdrücken läfst.

Von der etwas mehr porösen Lava weiter nach dem Hekla zu, unterhalb Melfell, habe ich zur Controle einige Bestimmungen gemacht, und 56,29 pC. Kieselsäure; 27,98 pC. Thonerde und Eisenoxyd; und 6,28 pC. Kalkerde erhalten.

5. Asche vom Ausbruch 1845.

Kleine Schlackentheilchen von der Gröfse einer kleinen Felderbse abwärts bis zur Staubform; — matt bis zu schwachem Glasglanz. Schwarz, grau, hin und wieder roth gebrannt. Strichpulver grau. — Spec. Gew. bei 1° = 2,815. Härte = 5,5–6.

Vor dem Löthrohre und gegen Säuren wie die vorhergehenden.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 1,5975 Grm. gaben :

0,9088 » Kieselsäure,
0,2265 » Thonerde,
0,2370 » Eisenoxyd,
0,1808 » pyrophosphorsaure Magnesia,
0,1776 » kohlensaure Kalkerde,
0,0093 » Manganoxydoxydul.

II. 2,3234 » Asche gab :

0,2002 » Chlornatrium und Chlorkalium und
0,3175 » Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach :

Kieselsäure . . .	56,89	enthält	Sauerstoff	30,10	
Thonerde	14,18	»	»	6,63	
Eisenoxydul . . .	13,35	»	»	2,97	= 7,54
Manganoxydul . .	0,54	»	»	0,12	
Magnesia . . .	4,05	»	»	1,61	
Kalkerde	6,23	»	»	1,78	
Natron	2,35	»	»	0,61	
Kali	2,64	»	»	0,45	
	100,23.				

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Bestandtheile der Asche ist fast genau dasselbe, wie bei der neuen Lava.

Da ich den Kaligehalt fast doppelt so grofs fand, habe ich eine Controlbestimmung gemacht, und 2,48 pC. erhalten.

Diese Untersuchung hat das Resultat gegeben :

1) dafs sich die Hekla-Laven sehr wesentlich dadurch von den Laven des Vesuvs und Aetnas, den meisten Basalten und Phonolithen unterscheiden, dafs sie keinen durch Chlorwasserstoffsäure ausziehbaren, gelatinirenden Bestandtheil enthalten, sondern bis auf Spuren von Magneteisen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen lassen, unlöslich in dieser Säure sind:

2) dafs alle Laven einen einzigen wesentlichen Bestandtheil haben, welcher die Grundmasse derselben bildet, dafs dieser Grundbestandtheil dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Wichtisit, und

3) dafs, wenn die Elemente nicht in dem Verhältnifs des Wichtisits verhanden sind, in und neben diesem andre Mineralien, wie Thjorsauit, Chrysolith, ? Orthoklas, Magneteisen etc. sich ausscheiden, welche dann, je nachdem sie in gröfserer oder geringerer Menge vorhanden sind, die Differenzen in den Analysen bedingen.

Um zu zeigen, welche Differenzen zwischen den einzelnen Bestandtheilen der verschiedenen Laven stattfinden, habe ich folgende Tabelle aufgestellt, in welcher ich jeden Bestandtheil der Lava von Háls als Einheit angenommen habe, um die andern damit zu vergleichen :

	Thjorsá.	Háls.	Efrahvolshraun.	Lava 1845.	Asche 1845.
$\dddot{\text{Si}}$	0,88	1 = 55,92	1,07	1,01	1,02
$\dddot{\text{Al}}$	1,12	1 = 15,08	1,10	0,99	0,94
$\dot{\text{Fe}}$	0,79	1 = 15,18	0,75	0,92	0,88
$\dot{\text{Mg}}$	1,79	1 = 4,21	0,57	0,97	0,96
$\dot{\text{Ca}}$	1,99	1 = 6,54	0,85	0,98	0,95
$\dot{\text{Na}}$	0,49	1 = 2,51	1,43	1,37	0,94
$\dot{\text{K}}$	0,02	1 = 0,95	1,56	1,12	2,81
$\dot{\text{R}}$	1,26	1 = 7,730	0,81	0,99	0,98.

In nachstehender Tabelle habe ich den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure der verschiedenen Laven *gleich* gesetzt, um auf diese

Weise die Zusammensetzung der einzelnen Laven vergleichen zu können:

		Sauerstoffgehalt				
		der Kieselsäure;		der Thonerde;		der Basen Ṙ.
Thjorsá . . .	=	10	:	3,01	:	3,33
Háls	=	10	:	2,38	:	2,61
Efrahvolshraun	=	10	:	2,44	:	1,97
Lava 1845 . .	=	10	:	2,32	:	2,54
Asche . . .	=	10	:	2,20	:	2,50.

Ueber die Familie der Rubiaceen;

von Dr. *Fr. Rochleder.*

Um eine Uebersicht über das weite Gebiet der Botanik zu bekommen, haben die Pfleger dieser Wissenschaft Systeme aufgestellt, d. h. die Aehnlichkeit des Baues der Pflanzen als Princip der Eintheilung aufgestellt, und davon ausgehend, Gruppen aus den Pflanzen gebildet, die sie natürliche Familien nannten. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs durch Aufstellung solcher natürlicher Systeme das Studium der Botanik erleichtert werden mufste.

Der menschliche Geist ist nie zufrieden, sich von der Existenz einer Thatsache, dem Vorhandenseyn einer Erscheinung überzeugt zu haben; er fragt nach der Ursache derselben. So kommt es mir nicht hinreichend vor zu wissen, dafs gewisse Pflanzen hinsichtlich ihres Baues, ihrer Form bestimmte Aehnlichkeiten zeigen, während sie in dieser Beziehung von Andern bedeutend abweichen, sondern ich meine, dafs es nothwendig ist, die Gründe der bestehenden Aehnlichkeiten und Unterschiede zu ermitteln.

Es ist nicht denkbar, dafs die Form der Pflanzen, somit ihre Aehnlichkeit und Verschiedenheit von einer andern Ursache zunächst bedingt werde, als von ihrer Zusammensetzung.

Wir sehen, dafs eine Pflanze, so wie sie eine bestimmte Form besitzt, auch eine bestimmte Zusammensetzung hat, dafs ferner die Form nicht geändert wird, ohne entsprechende Veränderung der Zusammensetzung oder umgekehrt. Verschiedene Bodenarten, verschiedene klimatische Verhältnisse ändern bis auf einen bestimmten Grad den Habitus einer Pflanze, sie ändern aber gleichzeitig auch die Zusammensetzung. Ein oder der andere, der Pflanze eigenthümliche Stoff, wird unter solchen Umständen in vermehrter oder verminderter Menge auftreten oder verschwinden oder durch einen andern von ähnlichem chemischem Charakter ersetzt seyn.

Um auf directem Wege die Abhängigkeit der Form der Pflanzen von ihrer Zusammensetzung zu zeigen, um nachzuweisen, in wie weit die Aehnlichkeit der Form der Gewächse und ihres Baues von einer Aehnlichkeit der Zusammensetzung bedingt wird; war es nothwendig, die Zusammensetzung einer Anzahl von Pflanzen zu erforschen, die ein und derselben natürlichen Familie angehören.

Die Nothwendigkeit einer derartigen Untersuchung ergiebt sich von selbst, wenn man bedenkt, dafs oft dieselben Stoffe in einzelnen Individuen der verschiedenartigsten natürlichen Familien sich vorfinden. Die Oxalsäure findet sich in dem Sauerklee, so wie in manchen Flechtenarten, ätherische Oele von der Zusammensetzung des Terpentinöls kommen in den Samen der Umbelliferen und ihrem Kraut ebensowohl vor, als in den Coniferen, Myrtaceen und Valerianeen, die Aepfelsäure ist in dem Kraut des Tabacks, den Knollen der Kartoffel, wie in den Beeren von Sorbus aucuparia und einer Menge von Früchten der verschiedensten Pflanzen anzutreffen. Das Caffeïn findet sich im Thee und dem Fruchtmark der Paulinia sorbilis, so wie in

den Blättern von Ilix paraguayensis, das Asparagin ist in dem Spargel und der Wurzel der Althaea off. enthalten; der Indigo kömmt in Orchideen, in Leguminosen (Indigofera anil) und in Cruciferen (Isatis tinctoria) vor, Brucin in der Brucia antidysenterica und ferruginea ebenso wie in mehreren Strychneen. Die Wurzel der Rhabarber verdankt ihre gelbe Farbe demselben Farbstoffe, wie die gelbe Wandflechte (Parm. parietina). Es ist überflüssig, hier noch mehrere solcher Beispiele aufzuzählen. Diese Thatsachen sprechen scheinbar gegen die aufgestellte Behauptung, dafs die Aehnlichkeit der Zusammensetzung die Aehnlichkeit der Form bedinge.

Aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen liefsen sich also in der angegebenen Richtung keine Schlüsse ziehen.

Ich habe, um zu einem Resultate zu gelangen, eine Arbeit unternommen, deren Umfang ich hier auseinandersetzen will.

Ich habe eine Anzahl von Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen zur Untersuchung ausgewählt. Die Wahl der Familie, die dabei ganz gleichgültig war, bedarf keiner Rechtfertigung, wie ich glaube. Die Pflanzen, welche sie umschliefst, sind theilweise von grofser Wichtigkeit für das Menschengeschlecht geworden. Sie liefern theils wichtige Arzneimittel, wie Chinarinde, Ipecacuanha und Caincawurzel, theils haben sie, wie der Krapp, eine wichtige Rolle in der Industrie zu spielen begonnen, oder sie werden, wie der Kaffee, zu Millionen Pfunden alljährlich genossen.

Die Pflanzen dieser Familie, die zur Untersuchung gewählt wurden, oder vielmehr die Pflanzentheile, sind:

die Kaffeebohnen, die Wurzel des Krapp, der Chiococca racemosa, der Cephaïlis Ipecacuanha und Psychotria emetica, ferner die Chinarinde und die China nova.

Alle diese Substanzen sind bereits Gegenstand der Untersuchung gewesen, und wenn ich sie wieder aufnehme, so geschieht es, um die Lücken auszufüllen, die hier gelassen waren.

Ich habe diese Arbeit mit der Untersuchung der Kaffeebohnen begonnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind theilweise in diesen Annalen mitgetheilt. — Die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure und der daraus sich bildenden Viridinsäure deutete auf einen Zusammenhang zwischen diesen Stoffen und dem Caffeïn. Die Ermittelung desselben machte eine Untersuchung über die Constitution des Caffeïns nöthig. Unter den Producten der Zersetzung, welche das Caffeïn liefert, fand sich eines, das sich in seinen Reactionen kaum vom Alloxan und Alloxantin unterscheiden läfst. Derselbe Stoff bildet sich unter denselben Umständen aus dem Theobromin, dessen Zusammensetzung (nach Glasson) eine bestimmte Beziehung zum Caffeïn wahrscheinlich machte. Dieser Umstand, so wie das Vorkommen des Caffeïns in den Blättern von Thea bohea, Ilex paraguayensis und dem Fruchtmark machte von Paulinia sorbilis machte es interessant, die Säuren kennen zu lernen, welche in diesen Pflanzen das Caffeïn begleiten.

Wenn man bedenkt, dafs die Untersuchung der Kaffeebohnen, die den 7ten Theil der ganzen Arbeit ausmacht, solche mühsame und zeitraubende Nebenuntersuchungen erfordert, so wird man leicht begreifen, dafs die Thätigkeit eines Einzelnen jahrelang beschäftigt werden würde, um die ganze Untersuchung zu Ende zu bringen. Dem glücklichen Umstande, dafs es mir gelungen ist, eine Anzahl von jungen Chemikern in dem hiesigen Laboratorium zur Theilnahme an dieser Arbeit zu vereinigen, ist es allein zuzuschreiben, dafs diese Arbeit in kurzer Frist vollendet seyn wird. Die Ergebnisse ihrer unter meinen Augen ausgeführten Untersuchungen, so wie die meiner eigenen, werden von Zeit zu Zeit in diesen Annalen erscheinen.

Bevor ich diese vorläufige Notiz schliefse, will ich den Stand unserer Kenntnisse auseinandersetzen, wie er war, als diese Arbeit unternommen wurde.

Die Untersuchung der sieben erwähnten Pflanzentheile hat

ergeben, dafs in den Kaffeebohnen, den Chinarinden und der Caïncawurzel, Eisenoxydsalze grünende, der Eichengerbsäure ähnliche Säuren enthalten seyen. Ihre Zusammensetzung war unbekannt. In der Wurzel von Cephaïlis ipec. und Psychotria emet. war die Gegenwart von Gallussäure oder einer nahe verwandten Säure angenommen. In der Chinarinde fand sich eine Säure, die Eisenoxydsalze braun fällt. Ihre Zusammensetzung wurde bis jetzt nicht ausgemittelt. In der Wurzel von Rubia tinctorum wurde von Einigen Aepfelsäure, von Andern Weinsäure angegeben, von Runge die Gegenwart zweier Säuren, deren eine den Namen Krappsäure, die andere den Namen Rubiaceensäure erhalten hat. Von der Caïncasäure stellte Professor Liebig eine Analyse an, läfst aber die daraus berechnete Formel als zweifelhaft hingestellt. Die einzigen Säuren, deren Zusammensetzung wir kennen, sind die Chinovasäure (Chinovabitter) und die Chinasäure. In welchem Zusammenhange diese verschiedenen Säuren unter einander stehen, ist nicht auszumitteln möglich gewesen, da nur der kleinste Theil derselben gekannt ist. Ob zwischen der Chinagerbsäure und Chinasäure, zwischen der Gerbsäure, der Caïncawurzel und der Caïncasäure, der Chinovagerbsäure und der Chinovasäure ähnliche Verhältnisse und Beziehungen bestehen, wie wir sie zwischen der Eichengerbsäure und Gallussäure finden, war niemals untersucht worden. An einen möglichen Zusammenhang zwischen der Gerbsäure des Kaffees und der Caïncasäure und Chinasäure scheint man nie überhaupt gedacht zu haben. — Diefs ist der Stand der chemischen Kenntnisse über die Säuren der Rubiaceen gewesen.

In den Kaffeebohnen war das Caffeïn entdeckt und seine Zusammensetzung festgestellt worden. Sein Zusammenhang mit den übrigen Stoffen in den Kaffeebohnen mufste um so mehr dunkel bleiben, als diese andern Stoffe ihrer Zusammensetzung nach unbekannt waren. In der China hatte man das Chinin und Cinchonin entdeckt, beide von sehr nahestehender Zusammen-

setzung, die allein schon eine enge Beziehung vermuthen liefs, was noch mehr durch den Umstand an den Tag gelegt wurde, dafs beide mit ätzenden Alkalien in Berührung bei höherer Temperatur ein und dasselbe Product (Chinolin) liefern. Die für Chinin und Cinchonin aufgestellten Formeln sind in neuerer Zeit von Laurent in Zweifel gezogen und durch neue ersetzt worden. Die Zusammensetzung des in der China nova gefundenen Alkaloïds, des Chinovatins, ist nicht mit Sicherheit bestimmt, ebensowenig wie die des Emetins, das in der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha und Psychotria emetica enthalten ist, und womit das Chiococcin der Caïncawurzel identisch seyn soll. Die Constitution der vegetabilischen Basen aus dieser Familie ist gänzlich unbekannt, und ebenso die Art und Weise ihrer Entstehung in den betreffenden Pflanzen, ihre Beziehungen zu den Säuren, die sie begleiten, und der allenfalls mögliche Zusammenhang untereinander.

In den eben erwähnten Pflanzentheilen hat man aufser den verschiedenen Pflanzenbasen und Säuren noch die Gegenwart von mehreren Farbstoffen nachgewiesen. Der Kaffee ist grünlich gefärbt, die Chinarinde roth, ebenso die Wurzel des Krapp. Der Stoff, welcher den Kaffeebohnen die grünliche Farbe ertheilt, war bei Beginn dieser Untersuchung unbekannt. Die Zusammensetzung des Chinaroths, welches, wie man weifs, aus der Chinagerbsäure sich bildet, ist nicht bekannt, ebensowenig kennt man die Zusammensetzung des Farbstoffes der China nova. Von den Krappfarbstoffen, wovon einige Chemiker im Krapp zwei, Andere drei, vier bis sechs annehmen und von ihnen die verschiedenartigsten Eigenschaften angeben, sind zwei Analysen bekannt. Man weifs, dafs diese Farbstoffe sich nach und nach aus farblosen Stoffen erzeugen, wie sich Lackmus und ähnliche gefärbte Verbindungen aus farblosen Materien bilden, allein diesen farblosen Stoff des Krapps, so wie die Art, wie sich daraus die Farbstoffe bilden, kennt man nicht.

Aufser Holzfaser und andern, allen Pflanzen eigenthümlichen Stoffen, haben die Untersuchungen bis jetzt keine andern Stoffe in den oben erwähnten Pflanzen uns kennen gelehrt. Wenn ich nicht näher auf die Betrachtung dessen eingehe, was in den verschiedenen Analysen, als Extractivstoff, vegetabilisch-thierische Materie. Extractabsatz, harzartiger Stoff u. s. w. sich aufgeführt findet, so bedarf diefs wohl keiner Entschuldigung in den Augen derer, die wissen, dafs diese Namen nichts bedeuten, als dafs man das nicht kennt, was damit bezeichnet ist.

Aus dieser Uebersicht ergibt sich die Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse in diesem Bereiche und darin lag eben der Grund, unser Wissen nach dieser Richtung zu erweitern.

Die ganze zu diesem Zwecke unternommene Untersuchung zerfällt in folgende fünf Propositionen:

1) Welche Zusammensetzung und Constitution besitzen die organischen Säuren der angeführten sieben Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen? in welchem Zusammenhange stehen sie unter einander?

2) Welche Zusammensetzung und Constitution besitzen die vegetabilischen Basen, die in den erwähnten Pflanzen enthalten sind, in welchem Zusammenhang stehen sie mit den Säuren der Pflanzen, in denen sie vorkommen.

3) Welche Zusammensetzung und welchen Ursprung haben die Farbstoffe, die in den erwähnten Pflanzen enthalten sind.

Durch die Beantwortung dieser drei Propositionen beantwortet sich die vierte und fünfte von selbst.

4) Inwiefern stehen alle Stoffe, die in den Pflanzen ein und derselben natürlichen Familie vorkommen, unter einander im Zusammenhange?

5) Inwiefern ist die Aehnlichkeit der Zusammensetzung die bedingende Ursache der Aehnlichkeit der Form der Gewächse?

Ueber die Kaffeegerbsäure;

von *Demselben.*

Ich habe in diesen Annalen B. LIX. Heft 3 und B. LXIII. Heft 2. einige Versuche beschrieben, die ich in der Absicht angestellt hatte, die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure zu ermitteln. Während dieser Zeit ist eine Arbeit des Hrn. Payen erschienen, der für diese Säure die Formel : C_{14} H_8 O_7 aufstellt, während ich die Formel : C_{16} H_9 O_8 gab. Beiden Formeln entspricht dieselbe procentische Zusammensetzung, über die wohl kein Zweifel seyn kann, nachdem sie bei der Analyse von Säure, die auf ganz verschiedene Art dargestellt war, von Payen und mir ganz gleich gefunden wurde. Ich setze hier beide Formeln und die entsprechende procentische Zusammensetzung neben einander.

	Atome	pC.	Atome	pC.
Kohlenstoff	14	56,8	16	56,8
Wasserstoff	8	5,4	9	5,3
Sauerstoff	7	37,8	8	37,9
		100,0		100,00.

Um mich zu überzeugen, ob die von mir, oder die von Hrn. Payen aufgestellte Formel der wahre Ausdruck der Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure seyn, habe ich die Darstellung von Salzen nach Methoden versucht, die von den früher angewandten abweichen. Ich theile hier dieselben mit, so wie die Resultate der mit den gewonnenen Salzen angestellten Analysen, durch welche es erwiesen ist, dafs die Formel der Kaffeegerbsäure : C_{14} H_8 O_7 ist.

Kaffeebohnen wurden getrocknet, zu Pulver zerstofsen und mit 40grädigem Weingeist ausgekocht. Die gelbe abfiltrirte Flüssigkeit wurde, noch heifs, mit einer Lösung von Bleizucker in Weingeist vermischt und der Niederschlag auf dem Filter mit

Weingeist ausgewaschen. Hierauf wurde er mit Weingeist angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte, von Schwefelwasserstoff befreite Lösung in eine grofse Menge alkoholischer Bleizuckerlösung gegossen. Der eigelbe Niederschlag wurde mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,5059 Grm. Substanz gaben, mit chroms. Bleioxyd verbrannt, 0,465 Kohlensäure und 0,1026 Wasser.

0,5137 Grm. gaben 0,287 Bleioxyd.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			berechnet		gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	=	3150,0	25,16	25,00
25 „	Wasserstoff	=	300,0	2,39	2,25
21 „	Sauerstoff	=	2100,0	16,76	16,89
5 „	Bleioxyd	=	6972,6	55,69	55,87
			12522,5	100,00	100,00.

Der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt rührt bei den basischen Salzen dieser Säure davon her, dafs sie während des Trocknens an ihrer Oberfläche etwas verändert werden, wobei ihre gelbe Farbe in's Graue oder Grünliche übergeht. Ein anderes Bleisalz wurde auf folgende Art dargestellt : Getrocknete und gepulverte Kaffeebohnen wurden mit stark wasserhaltigem Weingeist (kalt) ausgezogen, die filtrirte, stark gelbe Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupdicke verdampft, mit wasserfreiem Weingeist vermischt, vom entstandenen Niederschlage abgegossen, filtrirt, der Alkohol im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die trübe Flüssigkeit, die trüb durch's Filter geht, mit ein paar Tropfen Bleizuckerlösung versetzt und filtrirt. Die klare filtrirte Flüssigkeit wurde in eine überschüssige Menge einer siedenden wässerigen Bleizuckerlösung gegossen, und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt,

mit kaltem Wasser gewaschen. Bei 100° getrocknet nimmt der gelbe Niederschlag einen Stich in's Grüne an. Zwei, zu verschiedenen Malen auf diese Art dargestellte Niederschläge gaben folgende Resultate bei der Analyse:

I. 1,042 Grm. Substanz gaben 0,528 Bleioxyd.

II. 0,6195 Grm. Substanz gaben, mit chroms. Bleioxyd verbrannt, 0,6394 CO_2 und 0,1412 Wasser.

III. 0,3264 Grm. Substanz gaben 0,1616 Bleioxyd.

IV. 0,515 Grm. Substanz gaben 0,546 CO_2 und 0,1238 aq.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

				ber.	Mittel	gef. I. u. II.	gef. III u. IV.
42 Aeq.	Kohlenstoff	=	3150	28,30	28,32	28,15	28,49
24 „	Wasserstoff	=	300	2,69	2,58	2,53	2,63
21 „	Sauerstoff	=	2100	18,90	19,01	18,65	19,37
4 „	Bleioxyd	=	5578	50,11	50,09	50,67	49,51
			11128	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Salze entsprechen also den Formeln: 3. C_{14} H_8 O_7 + 5 PbO und 3. C_{14} H_8 O_7 + 4 PbO.

Die in der eben citirten Abhandlung enthaltenen Formeln der verschiedenen Salze stimmen mit der Formel der Kaffeegerbsäure insofern überein, als die Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug des Bleioxydes oder Barytes Zahlen gibt, die zwischen denen in der Mitte liegen, welche den Formeln: C_{14} H_8 O_7 und C_{14} H_6 O_5 entsprechen.

Die Analyse derselben beweist, dafs ganz oder theilweise zwei Aequivalente Wasser aus der Kaffeegerbsäure ausgetrieben und durch Bleioxyd vertreten werden können. Die Kaffeegerbsäure wäre demnach eine zweibasische Säure, was durch das von Payen beschriebene kaffeegerbsaure Kali-Caffein bekräftigt wird. Davon ist auch die Schwierigkeit abzuleiten, die Verbindungen der Kaffeegerbsäure mit Bleioxyd frei von einem Gehalt an Kalk, Bittererde oder Kali zu bekommen *).

*) Ob diese zwei Aequivalente Wasser ausgetrieben werden können, ohne dafs die Säure dabei eine Veränderung erleidet, ist ebensowenig ausgemacht, als bei der Chinasäure und andern.

Die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure $= C_{14} H_8 O_7$ kommt sehr nahe mit der Formel des Catechin $= C_{14} H_7 O_6$ überein; ich habe in einer früheren Abhandlung auf die Aehnlichkeit mehrerer Reactionen aufmerksam gemacht. Die Kaffeegerbsäure enthält ebensoviele Aequivalente Kohlenstoff, wie die, der Familie der Rubiaceen angehörige Chinasäure $= C_{14} H_{12} O_{12}$.

Die Entstehung der Viridinsäure $= C_{14} H_7 O_8 = C_{14} H_6 O_7 + aq.$ aus der Kaffeegerbsäure erklärt sich sehr einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und Austreten von einem Aequivalente von Wasserstoff, wie folgendes Schema zeigt:

$$C_{14} H_8 O_7 + O_2 = C_{14} H_7 O_8 + HO.$$

Herr Hibl hat in meinem Laboratorium die Darstellung der Viridinsäure und ihres Bleisalzes wiederholt und bei dessen Analyse dieselben Zahlen erhalten, wie ich. Die schwarze, der Metagallussäure oder Melangallussäure ähnliche Substanz, deren Bildung ich bei der Entstehung der Viridinsäure beobachtete, ist kein nothwendiges Product der Einwirkung des Sauerstoffs auf Kaffeegerbsäure bei Gegenwart von Ammoniak. Herr Hihl stellte einmal Viridinsäure dar, ohne dafs sich von diesem schwarzen Körper eine Spur gebildet hätte.

Die Säuren, welche in den bis jetzt untersuchten, Caffein enthaltenden Pflanzen vorkommen, sind:

Kaffeegerbsäure $= C_{14} H_8 O_7 = (C_{14} H_6 O_5 + 2 aq.)$?
Viridinsäure $= C_{14} H_7 O_8 = C_{14} H_6 O_7 + aq.$
Boheasäure $= C_7 H_5 O_6 = C_7 H_3 O_4 + 2 aq.$

Diese drei Säuren lassen sich als Oxydationsstufen eines gemeinsamen Radicals betrachten, ihre Formeln würden dann seyn:

$$(C_7 H_3) + O_4;\ 2. (C_7 H_3) + O_5,\ 2. (C_7 H_3) + O_7.$$

Da von der Boheasäure nur ein Salz einmal erhalten werden konnte, das die Formel: $C_7 H_3 O_4$ PbO hatte, alle andern aber um ein Aequivalent Wasser mehr enthielten, so ist es möglich, dafs die Boheasäure durch die Formel: $C_7 H_4 O_5 + aq.$ ausgedrückt werden mufs, und nicht: $C_7 H_3 O_4 + 2 aq.$ ist. Es

würde dann die Kaffeegerbsäure seyn: $2 (C_7 H_4) + O_7$, die Boheasäure: $C_7 H_4 + O_3$.

Die Viridinsäure und Kaffeegerbsäure stehen in ähnlicher Beziehung zu einander, wie die Salicylsäure und salicylige Säure u. m. a. Die Kaffeegerbsäure könnte man daher auch viridinige Säure nennen. Ihre Fähigkeit, Silbersalze zu metallischem Silber zu reduciren, Sauerstoff anzuziehen, besonders bei Gegenwart von Basen, sich mit Kali, Natron u. s. w. bei Zutritt der Luft braun zu färben, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, machen die Kaffeegerbsäure zum Aldehyd der Viridinsäure.

Die Kaffeegerbsäure kann, nach Abzug von zwei Aequivalenten Wasser, für eine niedrigere Oxydationsstufe vom Radical des Catechins angesehen werden.

$C_{14} H_6 O_5 + 2$ aq. Kaffeegerbsäure,
$C_{14} H_6 O_6 + 2$ aq. Catechin.

Ueber die Säure der Blätter von Ilex paraguayensis;

von *Demselben.*

Die Blätter dieser Pflanze werden unter dem Namen von Paraguaythee in derselben Art in Südamerika verwendet, wie in Europa und vielen Gegenden Asiens der Thee. Stenhouse hat gefunden, dafs die krystallisirbare Substanz, die in dieser Pflanze enthalten ist, in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften von dem Caffeïn nicht abweicht, dafs sie damit identisch ist.

Um die Säure kennen zu lernen, welche das Caffeïn im Paraguaythee begleitet, und das Material zu seiner Bildung abgibt, habe ich eine kleine Menge von dem Thee, die ich der

Güte des Hrn. Medicinalraths **Merk** in Darmstadt verdanke, auf folgende Art behandelt:

Der Thee wurde zerrieben und in einem verschliefsbaren Gefäfs mit 40grädigem Weingeist ausgezogen, der nach einigen Stunden durch eine neue Menge ersetzt wurde, so lange diese noch eine gelbe Farbe annahm. Die gelbe Lösung wurde durch eine alkoholische Bleizuckerlösung so lange gefällt, als der Niederschlag eine nicht ganz reingelbe Färbung zeigte. Dieser zuerst entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, er trocknet zu einer dunkel grünbraunen Masse ein. Die abfiltrirte gelbe Lösung wurde mit alkoholischer Bleizuckerlösung vollständig gefällt, der schön eigelbe Niederschlag mit Weingeist auf dem Filter ausgewaschen und mit Weingeist angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit in eine grofse Menge einer Lösung von Bleizucker in Weingeist gegossen, der entstandene Niederschlag mit Weingeist auf einem Filter ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dieses Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3085 Grm. Substanz gaben 0,183 Bleioxyd = 59,32 pC.

II. 0,5651 Grm. gaben 0,4735 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

				berechnet	gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	=	1050	22,63	22,84
8 „	Wasserstoff	=	100	2,15	2,20
7 „	Sauerstoff	=	700	15,10	15,64
2 „	Bleioxyd	=	2789	60,12	59,32
			4639	100,00	100,00.

Nach Abzug des Bleioxydgehaltes bleibt für die Säure die Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} C &= 56,1 \\ H &= 5,4 \\ O &= 38,5 \\ \hline & 100,0. \end{aligned}$$

Dieses ist die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure.

Um mich von der Identität dieser beiden Säuren zu überzeugen, zersetzte ich einen Theil des Bleisalzes, das zur obigen Analyse verwendet worden war, mit Schwefelwasserstoff und filtrirte die wässerige Lösung vom Schwefelblei ab.

Diese wässerige Lösung war schwach gelblich gefärbt, nahm eine dunkle röthlichgelbe Farbe durch Ammoniak, Kali oder Natronlösung an, und wurde durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Mit Ammoniak im Ueberschufs vermischt, der Luft ausgesetzt, wurde die Flüssigkeit dunkelgrün, die grüne Farbe ging durch Essigsäure in braun über. Die braune saure Flüssigkeit gab mit Bleizuckerlösung einen dunkelblauen Niederschlag, der sich mit Schwefelsäure dunkelroth färbte.

Alle diese Reactionen sind dieselben, welche die Kaffeegerbsäure unter denselben Einflüssen gibt.

Es ist demnach die Identität der Säure der Blätter von Ilex paraguayensis mit der Säure der Kaffeebohnen erwiesen.

Ueber Struvit;

von *G. L. Ulex.*

Den bereits in einem früheren Jahrgange dieser Annalen gegebenen Mittheilungen über Vorkommen, Bildung und Zusammensetzung dieses Minerals, reihen sich noch folgende Untersuchungen an, veranlafst durch später und in gröfserer Tiefe aufgefundene, reinere und schönere Krystalle.

Von diesen kann man folgende drei Hauptformen unterscheiden:

1) *Farblose fünfseitige hemiprismatische Krystalle;* ziemlich selten; häufiger die von gelber Farbe und die von eingeschlossenem Schmutz dunkleren.

2) *Grofse pyramidenförmige Krystalle*; Rhombenoctaëder mit farbloser glasheller Spitze und gefärbter Basis; die gröfsesten bis zu 3 Grm. schwer.

3) *Bernsteingelbe, klare, 3seitige Prismen*, in einer Lettenschicht vorkommend.

Vor dem Löthrohr schmelzen 1 zu einem weifsen Email, $\dot{Mg}_2 \dot{\dot{b}}\dddot{P}$, das bei längerm Blasen in der innern Flamme Phosphorsäure verliert und zu einer durchsichtigen farblosen Perle von $\dot{Mg}_2 \dot{c}\dddot{P}$ wird. 2 und 3 geben ein braunes Email.

In Borax lösen sich die Metalle reichlich auf; 1 gibt in der äufsern Flamme ein violettes Manganglas; 2 und 3 zeigen die Reactionen des Eisens. — Aehnlich verhält sich Phosphorsalz.

Auf Platinblech mit Soda geschmolzen wird diese von Allen mehr oder minder intensiv grün gefärbt; bei 1 sind aufserdem fleischrothe Parthieen von Spuren von Eisenoxyd; bei 2 und 3 treten gelbbraune Massen von Eisenoxyd reichlich auf.

Kobaltsolution färbt nur 1 schmutzig roth.

In Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure gelöst, färben rothes und gelbes Blutlaugensalz die verdünnte Lösung von 1 grün; von 2 und 3 dagegen stark dunkel und hellblau; Aetzkali fällt alle drei in weifsen Flocken, die bei 2 u. 3 bald braun werden.

Die qualitative Untersuchung ergibt somit aufser den früher nachgewiesenen Bestandtheilen noch Mangan- und Eisenoxydul; letzteres verräth sich auch schon durch den blauen Ueberzug, mit dem manche Krystalle sich beim Verwittern bedecken, welches immer eintritt, wenn man durch starkes Reiben oder Abwaschen die äufsere Textur der Krystalle verletzte; vermeidet man diefs, so halten sie sich selbst in offenen Gefäfsen vollkommen unversehrt.

Die verschiedenen Formen wurden einer quantitativen Analyse unterworfen.

1,54 Grm. von 1 verlieren beim Glühen 0,825 an Ammo-

niak und Wasser. Durch Schmelzen mit Soda und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser wurde die Phosphorsäure 0,445 von der Magnesia, dem Mangan- und Eisenoxydul getrennt; letztere Basen in reichlicher Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt; die Schwefelmetalle in Chlorwasserstoffsäure und Chlorwasser gelöst, und aus der neutralen Flüssigkeit das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak, das Mangan durch kohlensaures Natron gefällt. Erhalten wurde 0,018 Manganoxyduloxyd = 0,017 Manganoxydul mit etwas Eisenoxydul; ferner 0,651 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,238 Magnesia.

1,135 Grm. von 2. Ammoniak und Wasser 0,608. 0,407 pyroph. Magnesia = 0,149 Magnesia. 0,027 Eisenoxyd = 0,025 Eisenoxydul. 0,014 Manganoxyduloxyd = 0,013 Manganoxydul. 0,318 Phosphorsäure.

0,545 Grm. von 3. Ammoniak und Wasser 0,293. 0,199 pyroph. Magn. = 0,073 Magnesia. 0,017 Eisenoxyd = 0,016 Eisenoxydul. 0,007 Manganoxyduloxyd = 0,006 Manganoxydul. 0,155 Phosphorsäure.

0,662 Grm. von 3. Ammoniak und Wasser 0,361. 0,210 pyrophosph. Magnes. = 0,077 Magnesia. 0,028 Eisenoxyd = 0,027 Eisenoxydul. 0,014 Manganoxyduloxyd = 0,013 Manganoxydul. 0,180 Phosphorsäure.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1. 5seitige hemiprism. Krystalle.	Sauerstoff:		*2. Pyramidenförmige Krystalle.*	Sauerstoff:	
Ammoniak und Wasser	53,62			53,64		
Magnesia	15,50	6,20		13,15	5,26	
Eisenoxydul / Manganoxydul	1,11	0,24	6,44	2,22	0,50	6,20
Manganoxydul				2,01	0,44	
Phosphorsäure	28,90		15,90	28,05		15,17

3. 3seitige prismatische Krystalle.

		Sauerstoff :			Sauerstoff :	
Ammoniak und Wasser	53,76			54,62		
Magnesia	13,46	5,38		11,72	4,68	
Eisenoxydul	3,06	0,69	6,32	4,15	0,95	6,06
Manganoxydul	1,12	0,25		1,94	0,43	
cPhosphorsäure	28,56		16	27,24		15,07

Die vorstehenden Analysen ergeben demnach eine theilweise Vertretung der Magnesia durch Eisen- und Manganoxydul in wechselnden Verhältnissen; bei 1 übertrifft die Menge des Manganoxyduls die des Eisenoxyduls; bei 2 ist das Quantum derselben annähernd gleich; bei 3 hat das Eisenoxydul das Uebergewicht; immer ist jedoch die Magnesia vorherrschend, und nur bei solchen Krystallen, die sich mit der hin und wieder vorkommenden Blaueisenerde gebildet haben, und sie zum Theil einschliefsen, übersteigt der Eisenoxydulgehalt den der Magnesia.

Als Formel des Struvit ergibt sich :

$$\dot{N}H_4\,O + 2\left\{\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right. + c\ddot{P} + 12\,\dot{H}$$

und der Struvit begreift mithin als natürlich krystallisirte Verbindung alle 3 Salze in sich, welche Otto in Form eines Niederschlags darstellte und analysirte.

Ich hatte Gelegenheit, den Guanit Teschemacher's und die kleinen Krystalle des Tripelsalzes, welche Forchhammer bei Copenhagen fand, zu untersuchen; in beiden fehlte Eisen- und Manganoxydul.

Ueber natürliches zweifach-kohlensaures Ammoniak;
von *Demselben.*

In einem Guanolager an der Westküste Patagoniens hat man so bedeutende Quantitäten jenes Salzes gefunden, dafs es Gegen-

stand des Handels geworden ist. Einem Handlungshause Hamburgs wurden kürzlich 3000 Pfd. davon offerirt. Die beigesandte Probe bildete mehre Loth schwere krystallinische Stücke, durchscheinend, von gelblicher Farbe mit eingeschlossenen Schmutztheilen. Ausgezeichnet ist bei denselben der Blätterdurchgang nach zwei Richtungen, welcher das Abspalten Zoll langer glasglänzender, rhombischer Säulen mit Leichtigkeit gestattet. Der stumpfe Winkel zweier zusammenstehenden Flächen ist 112°. Die Krystallisation dieses Salzes ist um so merkwürdiger, da sie bei dem doppelt-kohlensauren Ammoniak nur ein einziges Mal beobachtet wurde. Spec. Gew. 1,45; Härte 1,5. Geruch stark und rein ammoniakalisch. In trockner Luft hält sich das Salz bei mittlerer Temperatur unverändert, in feuchter zieht es etwas Feuchtigkeit an, in der Wärme verwittert es. Erhitzt verflüchtigt es sich, ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen.

Die procentische Zusammensetzung ergab:

Ammoniak	20,44
Kohlensäure	54,35
Wasser	21,54
unlösl. org. u. anorg. Best.	4,67.

Es ist demnach $NH_4O + 2\ddot{C} + \dot{H}$; und dasselbe Salz, welches Teschemacher in Höhlungen des Guano, mit diesem vermischt, fand. Unzweifelhaft hat der grofse Gehalt an Harnstoff im Harn der Vögel zur Bildung jenes Salzes die Hauptveranlassung gegeben. Ueber das Vorkommen desselben ist leider nichts Näheres angegeben. Der zu seiner Entstehung und Erhaltung nothwendige Schutz vor den Einflüssen der Atmosphäre ist ihm wohl durch überhängende Felsen oder durch Höhlen geworden; denn Patagonien ist nicht so regenfrei, wie die Steppen Süd-Peru's es sind, wo niemals Regen fällt, und wo diesem Umstand und der Gegenwart von Soda die Bildung des salpetersauren Natrons und dessen Conservirung zuzuschreiben sind.

Ueber Mellithsäure und deren Verwandlungsproducte; von Dr. *H. Schwarz* *).

Eine gröfsere Menge ziemlich reinen Honigsteins, die ich der Güte des Hrn. Oberbergraths von Bülow zu Halle und des Hrn. Salinendirectors von Kümmer zu Artern verdanke, gab Veranlassung, über verschiedene in den Verhältnissen der Mellithsäure und ihrer Verwandlungsproducte zweifelhaft gebliebene Punkte die Untersuchungen wieder aufzunehmen, — eine Arbeit, die ich in dem Laboratorium des Entdeckers der Euchronsäure auszuführen Gelegenheit hatte.

In Betreff des Vorkommens des Honigsteins kann es von Interesse seyn zu bemerken, dafs er bei Artern in der königlichen Braunkohlengrube vorkommt, die für die dortige Saline das Brennmaterial liefert, dafs man ihn aber auch in neuerer Zeit bei Frankenhausen, 3 Stunden von Artern, in ziemlich reichlicher Menge gefunden hat. Das Braunkohlen-Lager bei Artern, welches an mehren Stellen 50 bis 60 Fufs mächtig ist, wird durch Tagebau betrieben; der Honigstein findet sich darin nesterweise und scheint zu den öfters vorkommenden, noch sehr gut erhaltenen Holzstücken in keiner Beziehung zu stehen. Wohl ausgebildete Honigsteinkrystalle sind sehr selten.

Mellithsäure.

Die Darstellung des Ammonium-Salzes geschah nach der von Wöhler angegebenen Methode und es war leicht, die Hauptmenge durch wiederholte Krystallisationen vollkommen farblos und rein zu erhalten. Aus der durch Braunkohlentheile gefärbten und durch Kochen sauer gewordenen letzten Mutterlauge wurde der gröfste Theil des Färbenden zuerst durch Chlorbarium,

*) In dem Manuscript, welches uns der Verf. übergeben hat, sind alle in dieser gedruckten Abhandlung weggelassenen speciellen Zahlen in Belegen vollständig angeführt. Die Red.



und die Säure dann durch Hinzufügung von Ammoniak oder auch durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak als Barytsalz gefällt und dieses durch kohlensaures Ammoniak zersetzt; oder es wurde die Säure durch Zumischung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd als krystallinisches Kupfersalz abgeschieden und dieses dann durch Schwefelammonium zersetzt.

Ammoniumsalz.

Da der Wassergehalt desselben noch nicht bestimmt war, so machte ich eine Analyse davon, die mit großsen, wohl ausgebildeten, vollkommen klaren, über Chlorcalcium getrockneten Krystallen angestellt wurde. Die Verbrennung geschah im Platinschiffchen, zuletzt in einem Strom von Sauerstoffgas; vor dem halbgeschmolzenen, gröblich gepulverten Kupferoxyd lag eine eng zusammengewickelte Rolle von Kupferblech, deren Oberfläche vorher in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt war. Es wurden 23,906 pC. Kohlenstoff und 7,162 pC. Wasserstoff, und durch die Analyse mit Natronkalk 13,612 pC. Stickstoff erhalten. Diese Mengen entsprechen der Formel:

$$\dot{N}H^4 + C^4 O^3 + 3 \dot{H}$$ *).

Krystallisirte Mellithsäure.

Zur Darstellung der freien Mellithsäure wurde aus reinem Ammoniumsalz das Silbersalz bereitet und dieses, nach vollständigem Auswaschen durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Es zeigte sich hierbei, dafs es nicht ohne besondere Vorsicht möglich ist, ein ammoniakfreies Silbersalz und folglich eine ammoniakfreie Säure zu erhalten. Nur dadurch gelingt es, das Silbersalz frei von Ammoniak zu erhalten, dafs man die Auflösung des Ammoniumsalzes tropfenweise in einen *Ueberschufs* einer siedendheifsen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen läfst. Das ohne diese Vorsicht bereitete ammoniakhaltige Salz färbt sich

*) Nach den Atomgewichten von Berzelius.

beim Erhitzen violettbraun, während das reine Salz noch bei 200° weifs bleibt.

Die aus dem letzteren dargestellte reine krystallisirte Säure verlor, nach dem Trocknen im Vacuum, bei 200° nur Spuren von Feuchtigkeit. Zwei Analysen bestätigten die schon früher gefundene Zusammensetzung und gaben :

	I.	II.	berechnet nach $\dot{H} + C^4 O^3$
C	42,122	42,173	42,146
H	1,830	1,706	1,750
O	56,048	56,121	56,104.

Diese Zusammensetzung wurde auch durch wiederholte Analysen des Silbersalzes bestätigt, die alle zu der Formel : $\dot{A}g + C^4 O^3$ für das über 100° getrocknete Salz führten. Nach derselben Formel war auch das bei 100° getrocknete Bleisalz zusammengesetzt. Auch dieses Salz wird ammoniakhaltig erhalten, wenn man bei seiner Bereitung nicht mit der Vorsicht wie beim Silbersalz verfährt.

Barytsalz. Es scheidet sich, bei der Bildung durch wechselseitige Zersetzung, als eine dicke, gallertförmige Masse ab, die jedoch zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnten Lösungen wird es in feinen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen bildet es eine fast silberglänzende, blättrige Masse. Bei seiner Verbrennung, selbst in Sauerstoffgas, dauert es aufserordentlich lange, bis der letzte Rest von Kohle verbrannt ist.

Bis zu 100° erhitzt, verliert es nur hygroscopisches Wasser, behält aber 1 Atom Wasser gebunden zurück, welches merkwürdigerweise erst bei ungefähr 330° weggeht. Dieses Wasseratom beträgt nach der Rechnung 6,742 pC. Bei 3 Analysen wurden 6,659 — 6,372 — 6,658 pC. erhalten.

Das bis ungefähr 330° erhitzte Salz enthält nach der Rechnung 19,314 pC. Kohlenstoff und 61,403 Baryt. Durch die Analyse wurden gefunden 19,226 und 19,289 pC. Kohlenstoff und 60,813 und 60,783 pC. Baryt.

Hiermit weniger gut übereinstimmende Analysen von Salz von anderer Bereitung zeigten, dafs das Salz zuweilen eine Einmengung von einem sauren Salz enthielt, wodurch der Kohlenstoffgehalt erhöht, der Barytgehalt erniedrigt und aufserdem bei der Verbrennung Wasser erhalten wurde.

Kupfersalz. Es ist bekanntlich krystallinisch und kann selbst in mefsbaren, blauen Krystallen erhalten werden. Diese Krystalle enthalten 4 Atome Wasser, wovon 3 At. bei 100° weggehen, wobei das Salz grün wird. Weiter erhitzt fängt das vierte Wasseratom an wegzugehen, ist aber selbst bei 230° noch nicht ganz ausgetrieben.

Mellithsäureäther. Nach den vielen sowohl von mir als Wöhler angestellten fruchtlosen Versuchen, diesen Aether hervorzubringen, scheint es fast als ob er wirklich nicht existire. Seine Bildung gelang weder durch Destillation von Mellithsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, noch durch Einleiten von salzsaurem oder schwefligsaurem Gas in mit Mellithsäure vermischten Alkohol, noch durch Destillation des Ammoniaksalzes mit ätherschwefelsaurem Kalk. Eben so wenig glückte es eine Methyloxyd-Verbindung hervorzubringen, so wie auch alle ähnlichen Versuche zur Erzeugung eines Euchronsäure-Aethers fruchtlos blieben. Auch kann hier angeführt werden, dafs alle Versuche, aus Bernsteinsäure oder fetten Säuren durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel Mellithsäure hervorzubringen, eben so erfolglos waren.

Euchronsäure.

Für die Bereitung dieser Säure ist es am bequemsten, das mellithsaure Ammoniumoxyd in einer weiten, flachen Porcellanschale über einem freien Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren und Zerreiben so lange vorsichtig zu erhitzen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und das Salz in ein blafsgelbes Pulver verwandelt ist. Auch wird die Ausbeute an Euchronsäure bei weitem gröfser und die an Paramid weit geringer, wenn

man die so erhaltene Masse, statt sie mit kaltem Wasser auszulaugen, mit wenigem Wasser von 30—40° digerirt, die Lösung abfiltrirt und unmittelbar in ziemlich starke Salzsäure tropfen läfst, dann den Paramid-Rückstand von dem Filtrum nimmt und ihn von Neuem auf dieselbe Weise mit wenigem Wasser behandelt, und diefs so oft wiederholt, als die davon in die Salzsäure abtropfende Flüssigkeit noch Euchronsäure in Krystallschuppen absetzt. Diese wird abfiltrirt, einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen, geprefst und durch wiederholtes Auflösen in heifser verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure und Umkrystallisiren gereinigt und von einem hartnäckig bleibenden Ammoniakgehalt befreit. — Die Mutterlaugen, die, aufser Salmiak, noch Euchronsäure enthalten, verdunstet man zur Trockne, löst dann die Masse in kaustischem Ammoniak auf, erhitzt zum Sieden, um die Euchronsäure in Mellithsäure zu verwandeln, und fällt diese durch ein Barytsalz, oder, nach Entfernung von allem freiem Ammoniak, durch ein Kupfersalz aus.

Ich nehme fast Anstand zu bekennen, dafs ich von der krystallisirten Euchronsäure, ohne die zahlreichen Analysen von ihren Salzen zu rechnen, nicht weniger als 15 Verbrennungs-Analysen und Stickstoff-Bestimmungen gemacht und dadurch eine Menge kostbaren Materials vernichtet habe, ohne am Ende dadurch mehr zu erreichen, als die Bestätigung der von **Wöhler** gegebenen Formel $= \dot{H}^2 + C^{12} NO^6$, über deren Richtigkeit allerdings nun kein Zweifel mehr obwalten kann. Es waren zwei Fehlerquellen, die mich anfangs irre führten und die Wiederholung der Analysen veranlafsten, nämlich erstlich der so schwer zu beseitigende Ammoniakgehalt der Säure, der sich beim Umkrystallisiren aus Wasser aus ihr selbst erzeugt, und dann die Anwendung einer mit Wasserstoffgas reducirten Kupferblechrolle, auf deren grofser Oberfläche offenbar Wasserstoff haften blieb und dadurch die Menge des Wassers vergröfserte, so dafs ich anfangs geneigt war, in der wasserfreien Säure

1 Aeq. Wasserstoff anzunehmen, wiewohl hiermit weder ihre Entstehung noch ihre Zersetzungsweise in Einklang zu bringen war. Erst durch Anwendung einer in Kohlenoxydgas reducirten Kupferrolle, die vor das Kupferoxyd gelegt wurde, stellte sich das wahre Verhältnifs heraus.

Die richtig ausgeführten Analysen der reinen, bei 200° getrockneten Säure gaben folgende Zahlen :

	I.	II.	II.	berechnet nach $\dot{H}^2 + C^{12} \not{N}N^6$
C	47,309	47,554	47,389	47,408
H	1,423	1,505	1,558	1,312
N	9,263	9,101	»	9,207
O	42,005	41,840		42,073

Die krystallisirte unverwitterte Säure enthält aufserdem bekanntlich 2 Atome oder 10,579 pC. Wasser. Wie Wöhler gezeigt hat, könnte man die Euchronsäure als eine gepaarte Mellithsäure betrachten, bestehend aus 2 Atomen Mellithsäure und einem aus $C^4 \not{N}$ zusammengesetzten Körper = $(2\,C^4O^3 + C^4\not{N})$.

Durch die Analyse des bei 200° wasserfrei gewordenen Silbersalzes hat sich diese Zusammensetzung vollkommen bestätigt, wiewohl es nicht leicht war, dieses Salz frei von einer Einmengung von saurem Salz zu erhalten, welches den Kohlenstoffgehalt erhöhte und den Silbergehalt erniedrigte und wodurch aufserdem bei der Verbrennung Wasser erhalten wurde. Ueberhaupt zeigte sich bei der Darstellung der euchronsauren Salze eine besondere Schwierigkeit dieselben ungemengt auf einer bestimmten Sättigungsstufe und frei von mellithsauren Salzen zu erhalten. Diefs war namentlich auch bei dem *Barytsalz* der Fall. Durch Eintropfen von Barytwasser in eine warme überschüssige Lösung von Euchronsäure wurde ein blafsgelbes, pulveriges Barytsalz erhalten, welches bei der Analyse 51,4 pC. Baryt, 25,8 Kohlenstoff und 0,5 Wasserstoff gab, was nahe mit $\dot{Ba}\dot{H} + C^{12} \not{N}O^6$ stimmt. Analog damit zusammengesetzt ist das

schon früher bekannt gewesene gelbe *Bleisalz*. Eine erneuerte Analyse bestätigte, dafs es, bei 200° getrocknet, $Pb\dot{H} + C^{12}NO^{6}$ ist.

Paramid.

Nach der oben erwähnten Thatsache, dafs die Ausbeute an Euchronsäure bedeutend vermehrt und die an Paramid sehr verringert werden kann, wenn man die Masse, die nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks bleibt, wiederholt mit Wasser von 40—50° digerirt, scheint es unzweifelhaft zu seyn, dafs dieser Rückstand entweder ein saures euchronsaures Ammoniak enthält, welches sich erst bei langer Berührung mit warmem Wasser auflöst, oder dafs das Paramid, wenn es bei seiner Bildung nicht zu stark erhitzt wordon war, die Eigenschaft hat, sich bei längerer Berührung mit Wasser von jener Temperatur in euchronsaures Ammoniak zu verwandeln. Darum bleibt auch um so mehr davon zurück, je höher die Temperatur war, bei der das Ammoniumsalz zersetzt wurde. Dafs es nicht erst durch zu starkes Erhitzen aus dem euchronsauren Salz entsteht, war schon durch die Thatsache bekannt, dafs sich das reine, in Wasser aufgelöst gewesene Salz ohne Veränderung bis über 200° erhitzen läfst.

Ich habe die früher angegebene Zusammensetzung des Paramids, die zum Theil mehr aus seiner Bildungs- und Verwandlungsweise geschlossen war, durch mehrere Analysen bestätigt gefunden:

			berechnet nach $C^{8}NHO^{4}$
C	50,006	50,199	50,565
H	1,525	1,539	1,050
N	13,468		14,729
O	35,001		33,656

Die Differenzen in den gefundenen Zahlen gegen die der Rechnung glaube ich einem Rückhalt an schwer löslichem euchronsaurem Ammoniak oder einer Beimengung des folgenden Körpers zuschreiben zu können.

Das Verhalten des Paramids zu Wasser und Alkalien bei höherer Temperatur ist bekannt. Wird es, nach einem späteren Versuche von Wöhler, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gekocht, so verwandelt es sich, unter Bildung von essigsaurem Ammoniak, rein auf in mellithsaures Bleioxyd.

Wird es mit kaustischem Ammoniak übergossen, so wird es sogleich gelb, schwillt voluminös an und löst sich partiell auf. Läfst man diese Lösung sogleich in Salzsäure fallen, so schlägt sich ein schneeweifser, pulveriger Körper nieder, der, unter dem Microscop betrachtet, aus feinen Krystallnadeln besteht. In heifsem Wasser ist er etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder pulverig aus. Auf Zink gibt er die blaue Reaction der Euchronsäure. Von Ammoniak wird er gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Wird aber die Lösung erhitzt oder nur einen Tag lang stehen gelassen, so findet man darin nur mellithsaures Ammoniak. Im Vacuum getrocknet, verlor dieser Körper beim Erhitzen bis 170° 3,286 — 2,820 2,916 pC. Wasser. Die Analysen der bei 179° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen :

C	47,150	47,346
H	2,041	2,166
N	13,784	„

Mit Zugrundlegung des Umstandes, dafs sich dieser Körper mit Wasser und Alkalien in Mellithsäure und Ammoniak verwandelt, läfst sich aus diesen Zahlen die Formel: $C^{24} H^{8} N^{8} O^{14}$ als die wahrscheinlichste berechnen, welche in Procenten gibt :

C	47,563
H	1,647
N	13,855
O	36,935.

Der abscheidbare Wassergehalt würde 1 Atom oder 2,882 pC. betragen.

Dieser Körper, den man *Paramidsäure* nennen könnte, kann

dadurch entstanden seyn, dafs sich 3 Atome Paramid mit den Elementen von 2 Atomen Wasser, oder dafs sich 2 Atome Euchronsäure mit den Elementen von 1 Atom Ammoniak und 2 Atomen Wasser vereinigt haben. Es stand mir zu wenig Material zu Gebote, als dafs ich ihn hätte näher studiren können.

Euchron.

Mit diesem Namen hat Wöhler den merkwürdigen, tief blauen Körper bezeichnet, der durch Einwirkung von Zink auf Euchronsäure entsteht, und von dem er annimmt, dafs er eine ähnliche, durch Wasserstoff-Aufnahme entstandene Verbindung sey, wie der farblose Indigo und das farblose oder grüne Hydrochinon. Trotz der vielfältigsten Versuche ist es mir leider nicht gelungen, die wahre Natur und Zusammensetzung dieses Körpers positiv zu beweisen. Diese Versuche scheiterten an der grofsen Unbeständigkeit des Euchrons und der Schwierigkeit, dasselbe in hinreichender Menge darzustellen. Ich übergehe diese Versuche und führe nur summarisch an, dafs es nicht gelang, dasselbe durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, dithionigsauren und arsenigsauren Salzen, Alloxantin, Hydrochinon, Bittermandelöl etc. auf Euchronsäure hervorzubringen. Zu den beiden bekannten Bildungsweisen, durch Zink und durch Eisenoxydulhydrat, kann ich nur noch die durch den galvanischen Strom hinzufügen, wodurch es aber ebenfalls nicht in hinreichender Menge und haltbarer Form zu erhalten ist. Leitet man den Strom durch eine Euchronsäurelösung, so belegt sich das Platin, welches den Wasserstoffpol bildet, mit tief blauem Euchron, welches aber, weil es wahrscheinlich kein Leiter ist, sich bald zu vermehren aufhört.

Notiz über die Zusammensetzung der phosphorsauren Alkaloïde;

von *Thomas Anderson M. D.*

Die folgenden Beobachtungen habe ich schon vor beträchtlich langer Zeit angestellt, um die auffallende Anomalie der von Regnault bei der Analyse des phosphorsauren Strychnins erhaltenen Resultate aufzuklären, von dem er annahm, dafs es gleiche Aequivalente Phosphorsäure und Strychnin enthielte ohne basisches Wasser, mit Ausnahme des einen für das organische Alkali nothwendigen. Da diese Resultate in vollkommenem Widerspruch standen mit der bekannten Zusammensetzung der anorganischen phosphorsauren Salze, so schien es mir wünschenswerth, ihre Richtigkeit durch Versuche festzustellen und ich hatte zugleich die Absicht, diese Untersuchung auf andere Alkaloïde auszudehnen. Da indessen Gegenstände von gröfserem Interesse dazwischen kamen, so legte ich die Analysen bei Seite, bis ich Muse fände, sie weiter auszudehnen und zu vervollständigen und sie waren beinahe ganz meinem Gedächtnifs entschwunden, als meine Aufmerksamkeit durch die Veröffentlichung einer Abhandlung des Hrn. Nicholson *) über die phosphorsauren Anilinsalze wieder darauf gelenkt wurde.

Der Verfasser drückt am Schlusse seiner Abhandlung die Absicht aus, diese Untersuchung fortsetzen und sie namentlich auch auf die phosphorsauren Salze anderer Alkaloïde ausdehnen zu wollen, wefshalb ich meine Analysen nochmals bei Seite legte, um demselben die Gelegenheit zu lassen, das Begonnene auszuführen. Da indessen nun über 1½ Jahre verflossen sind, seit Herrn Nicholson's Abhandlnng vor der „Chemical Society" gelesen

---

*) Diese Annalen. Bd. LIX. p. 213.

wurde, so entschlofs ich mich, meine Analysen als geringen Beitrag zur Kenntnifs dieser Salze zu veröffentlichen.

Phosphorsaures Strychnin, mit 1 Aeq. Strychnin. Man erhält dieses Salz leicht durch Digestion einer mäfsig verdünnten dreibasischen Phosphorsäure mit Strychnin in gelinder Wärme, so lange es noch leicht aufgelöst wird. Beim Erkalten setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten Nadeln ab, deren Enden abgestumpft und die selbst bei geringen Mengen von $^1/_2$ Zoll Länge erhalten werden. Sie reagiren sauer, und schmecken, wie alle Strychninsalze, äufserst bitter. Sie lösen sich in 5 oder 6 Thln. kalten Wassers, und in viel weniger heifsen. Die Analyse gab folgende Resultate.

I. 0,3228 Grm. bei 127° getrocknet gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,735 Grm. Wasser,

II. 0,4535 Grm. bei 127° getrocknet gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,2435 Grm. Wasser,

was zu folgender Zusammensetzung führt :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	44	3300,0	59,14	59,05	58,72
Wasserstoff	27	337,5	6,04	5,97	5,96
Stickstoff	2	350,0	6,27	„	„
Sauerstoff	7	700,0	12,56	„	„
Phosphorsäure	1	892,3	15,99	„	„
		5579,8	100,00.		

Die Formel des Satzes ist demnach : C_{44} H_{24} N_2 O_4, HO + PO_5 2 HO. 0,7516 krystallisirtes phosphorsaures Strychnin verloren bei 127° 0,0598 = 7,95 pC. oder 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,42 pC.)

Phosphorsaures Strychnin mit 2 Aeq. Strychnin. Wird die Lösung des vorhergehenden Salzes längere Zeit mit einem Ueberschufs von feingepulvertem Strychnin digerirt, so löst sich ein zweites Aequivalent dieser Base auf und beim Erkalten der

Lösung scheidet sich ein neues Salz in Krystallen aus. Zu seiner Bildung ist eine sehr lange fortgesetzte Digestion nöthig und ich war niemals im Stande, die ganze Menge des ersteren Salzes in letzteres zu verwandeln, sondern stets blieb eine beträchtliche Menge desselben unverändert in der Lösung. Die Trennung beider Salze läfst sich indessen durch 2 oder 3maliges Umkrystallisiren leicht bewerkstelligen, da das saure Salz weit löslicher ist und in der Mutterlauge zurückbleibt. Das Salz setzt sich aus der Lösung in rectangulären Tafeln, häufig von beträchtlicher Gröfse, ab, die zuweilen so dünn sind, dafs sie prächtig grün erscheinen. Es reagirt nicht sauer. Die Analyse gab :

0,2798 Grm. bei 121° C. getrocknet gaben 0,6805 Grm. Kohlenstoff und 0,1649 Grm. Wasser.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	88	6600,0	66,47	66,31
Wasserstoff	51	637,5	6,42	6,54
Stickstoff	4	700,0	7,05	„
Sauerstoff	1	1100,0	11,08	„
Phosphorsäure	1	892,3	8,98	„
		9929,8	100,00.	

0,795 Grm. bei 100° C. getrocknet verloren sämmtliches Krystallwasser, nämlich 0,143 = 17,6 pC., genau 18 Atomen Wasser korrespondirend (berechnet 17,6 pC.) Die Formel dieses Salzes ist daher : $2\,(C_{44}\;H_{24}\;N_2\;O_4,\;HO),\;HO,\;PO_5 + 18\;aq.$

Vorstehende Analysen genügen, um zu zeigen, dafs die Constitution der phosphorsauren Strychninsalze der der anorganischen Salze der Phosphorsäure analog ist, und sie zeigen zugleich die Ursache von Regnault's Irrthum. Derselbe fand bei der Analyse seines phosphorsauren Strychnins 59,85 pC. Kohlenstoff und 5,85 pC. Wasserstoff, welcher Ueberschufs an Kohlenstoff offenbar von einer Einmengung des zweiten Salzes herrührt, das er nicht kannte.

Ich versuchte die Darstellung eines Doppelsalzes von phos-

phorsaurem Strychnin und phosphorsaurem Natron, indem ich Strychnin mit saurem phosphorsaurem Natron digerirte; doch gelang es mir nicht, dasselbe darzustellen.

Phosphorsaures Brucin mit 2 Aeq. Brucin. Beim Digeriren von dreibasischer Phosphorsäure mit Brucin löst sich letzteres schnell auf und krystallisirt nach dem Concentriren und Abkühlen der Lösung in kurzen dicken Prismen gewöhnlich von bräunlicher Farbe. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnifs in heifsem und reagirt neutral. Die Krystalle enthalten eine reichliche Menge von Krystallwasser, das sie an der Luft unter Effloresciren verlieren. Erwärmt man sie schnell auf 100°, so schmelzen sie und erstarren beim Erkalten zu einer harzartigen Masse, welche das übrige Wasser nur schwierig verliert. Es ist daher rathsam, den gröfseren Theil des Wassers über Schwefelsäure zu entfernen und hierauf dasselbe vollständig bei 100° C. Die Analyse gab :

0,3545 Grm. Substanz, 0,8065 Grm. Kohlensäure u. 0,208 Grm. Wasser.

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	92	62,23	62,05
Wasserstoff	55	6,20	6,51
Stickstoff	4	„	„
Sauerstoff	19	„	„
Phosphorsäure	1	„	„

übereinstimmend mit der Formel *) : $2\,(C_{46}\,H_{26}\,N_2\,O_8\,HO), HO, PO_5$.

Ein Doppelsalz von phosphorsaurem Brucin und Natron erhält man durch Digestion von saurem phosphorsaurem Natron mit Brucin, das in kurzen und dicken Prismen krystallisirt. Ich konnte es nicht vollkommen rein erhalten, aber die Resultate der Analyse näherten sich der Formel :

$$(Br, HO)\ NaO, HO, PO_5.$$

*) Formel des Brucins nach Dollfus. Diese Ann. Bd. LXV, p. 220.

Phosphorsaures Chinin mit 3 Aeq. Chinin.. Chinin löst sich in warmer Phosphorsäure mit großser Schnelligkeit auf und beim Abkühlen gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse nadelförmiger Krystalle. Aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab, die äußserst fein und zart beim Trocknen sich zu einer Masse vereinigen. Es zeigt keine Reaction mit Reagenspapieren. Die Analyse gab folgende Resultate.

0,334 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,7575 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	60	4500,0	61,60	61,85
Wasserstoff	39	487,5	6,68	6,81
Stickstoff	3	525,0	7,18	"
Sauerstoff	9	900,0	12,32	"
Phosphorsäure	1	892,3	12,22	"
		7304,8	100,00.	

Die Formel des getrockneten Salzes ist demnach:

$$3\ (C_{20}\ H_{12},NO_2,\ HO)\ PO_5.$$

0,548 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 127° C. getrocknet 0,0415 Grm. = 7,57 pC.

0,4775 Grm. verloren bei 121° C. 0,0375 Grm. = 7,85 pC. entsprechend 6 Aeq. Krystallwasser (7,5 pC.), wonach die Formel des krystallisirten Salzes: $3\ (C_{20}\ H_{12}\ NO_2,\ HO)\ PO_5 + 6\ HO$. Bei einer andern Gelegenheit erhielt ich ein Salz, dessen äußsere Eigenschaften nicht wesentlich von denen des vorhergehenden abwichen, das aber beim Erwärmen 15,3 pC. Wasser verlor. Es stimmt dieß mit 12 Aeq. Wasser überein, wonach es 15,5 pC. Wasser enthält. Es scheinen demnach zwei im Wassergehalt abweichende Salze zu existiren.

Die Analysen dieser Salze genügen, um die allgemeine Constitution der phosphorsauren Salze, deren Basis ein Alkaloïd ist, festzustellen und sie zeigen, daß dieselbe den Salzen mit

anorganischer Basis analog zusammengesetzt sind, ebenso wie das von Nicholson untersuchte phosphorsaure Anilin. Sie enthalten indessen Krystallwasser und weichen in dieser Hinsicht von den phosphorsauren Salzen letzterer Basis ab, die demnach mehr den Ammoniaksalzen correspondiren, während die phosphorsauren Salze der nicht flüchtigen Alkaloïde in dieser Beziehung den phosphorsauren Salzen der anorganischen Basen näher stehen. Es zeigt diese Eigenthümlichkeit eine neue Beziehung zwischen den flüchtigen Basen an, wie deren schon so viele aufgefunden wurden, und es scheint diefs eine Verschiedenheit in der Constitution der Glieder dieser Klasse von den nicht flüchtigen Alkaloïden anzudeuten, welche vielleicht von gröfserer Wichtigkeit ist, als man auf den ersten Blick anzunehmen geneigt ist. Man hat immer geglaubt, dafs die organischen Basen eine aufserordentlich gut bestimmte, natürliche Klasse bilden, die in ihrer Constitution und ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmten; aber diese Ansicht stammt besonders von der Beobachtung ihrer allgemeinen Eigenschaften und es wurde kaum etwas für die genaue Untersuchung ihrer Verbindungen in der Absicht gethan, sie zu classificiren und die individuellen Eigenschaften ihrer Constitution festzustellen.

Die Salze einer jeden neuen Säure mit den anorganischen Basen werden immer mit der gröfsten Sorgfalt studirt und ihre Zusammensetzung untersucht; aber der Entdecker einer neuen organischen Basis begnügt sich gewöhnlich mit der Analyse des Platindoppelsalzes, das zur Bestimmung der Formel nothwendig ist und mit wenigen zuweilen sehr oberflächlichen Versuchen über die andern Salze der Basis. Es ist wahr, dafs die Seltenheit mancher dieser Körper und die Schwierigkeiten und Kosten ihrer Darstellung häufig die Möglichkeit einer vollständigen Untersuchung ausschliefsen, aber ich glaube, dafs, wenn man diesen Salzen gleiche Sorgfalt zuwenden würde, wie den Salzen, deren Säuren man untersucht, diefs ein wichtiges Mittel zu ihrer Klas-

sification und selbst zur indirecten Bestimmung ihrer Constitution darbieten würde. Die Möglichkeit hiervon zeigen die in dieser Notiz angeführten Analysen; denn die Basen, deren Salze ich untersucht habe, lassen sich als Repräsentanten dreier Klassen betrachten in Bezug auf die Anzahl der Aequivalente von der Basis, welche sich mit einem Aequivalent Phosphorsäure vereinigt, um ein, wie man sagen kann, normales Salz zu bilden. Wenn demnach Phosphorsäure unter ähnlichen Umständen mit Chinin, Brucin und Strychnin digerirt wird, so lösen sich 3, 2 oder 1 Aequivalent der respectiven Basen auf. Chinin, das 3 Aeq. Wasser vertritt, läfst sich demnach dem Bleioxyd vergleichen oder den schweren Metalloxyden im Allgemeinen. Brucin kann man mit den Alkalien vergleichen, die in ihren normalen Salzen 2 Aeq. Basis enthalten, während Strychnin, das unter gewöhnlichen Umständen nur 1 Aeq. Wasser vertritt, zu einer Klasse gehört, die unter den anorganischen Basen kein Analogon besitzt.

Notiz über ein neues Verfahren in Kupfer und Stahl zu ätzen;

von

Dr. *H. Schwarz* aus Merseburg und Dr. *Rudolph Böhme* aus Dresden.

Die Aetzmethode des Kupfer- und Stahlstiches basirte sich bis jetzt auf die Anwendung der mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure. Die dabei nothwendig eintretende Entwickelung von Stickoxyd brachte vielerlei Unannehmlichkeiten mit sich. Einmal machten die sich am Metall anhängenden Gasblasen, indem sie gewisse Parthien vor der Einwirkung der Säure

schützten, eine beständige Aufmerksamkeit und ein beständiges Entfernen mittelst eines Pinsels nöthig, wenn die Striche nicht sehr ungleichmäfsig ausfallen sollten.

Dann zeigte sich auch eine bis jetzt wenig erklärte Neigung dieser Aetzflüssigkeit, weniger in die Tiefe zu gehen und leicht die Ränder zu unterfressen, so dafs es sehr schwer war, einigermafsen feine Striche hinreichend tief zu bekommen.

Ferner wurde die Wirkung oft durch die Absorption der sich aus dem Stickoxyd bildenden salpetrigen Säure mehr beschleunigt als man wünschte. Diesem Uebelstande hätte man durch Zusatz von Harnstoff besser noch als durch Kreosot begegnen können. Endlich fiel auch die grofse Menge entwickelter salpetriger Säure der Brust sehr beschwerlich. Es war daher wohl wünschenswerth, Aetzflüssigkeiten zu finden, die keine Blasenbildung bewirken konnten.

Am einfachsten schien uns dieser Zweck, durch Anwendung von Haloïden, die sich direct mit den Metallen, zu erreichen. Versuche im Kleinen gaben die erwünschtesten Resultate, und so erlauben wir uns denn, den Künstlern unsre Methoden zur weiteren Prüfung vorzulegen.

a. *Aetzflüssigkeit für Kupfer.*

Man nimmt 10 Theile rauchende Salzsäure des Handels, (40 pC. trockne Salzsäure enthaltend), verdünnt sie mit 70 Thln. Wasser, und setzt dazu eine siedende Lösung von 2 Thln. chlorsaures Kali in 20 Thln. Wasser. So erhalten wir eine Lösung, die so zu sagen disponibles Chlor in bedeutender Menge enthält. Man kann dieselbe nun mit 100 oder 200 Thln. Wasser verdünnen, um damit die schwächeren Parthien zu ätzen. Durch längere Dauer oder durch Zusatz von stärkerer Flüssigkeit bringt man die tieferen Töne hervor. Der schwache Chlorgeruch ist nicht so unangenehm als die Dämpfe der salpetrigen Säure.

b. *Aetzflüssigkeit für Stahl.*

Man nimmt 2 Thle. Jod und 5 Thle. Jodkalium und löst

beides in 40 Thln. Wasser. So erhält man die stärkste Flüssigkeit. Man kann mit nochmals 40 Thln. Wasser verdünnen und damit die schwächsten Linien ätzen.

Längere Dauer und stärkere Flüssigkeit bringen die tieferen Töne hervor.

Die so erzeugten Linien sind sehr tief, ungemein scharf, ganz gerade Ränder, und selbst die feinsten, mit der Liniirmaschine dicht neben einander gezogenen Linien fliefsen nicht in einander. Die Temperatur ist unwesentlich, wenn sie sich in den gewöhnlichen Gränzen hält. Wegen der langsamen Einwirkung braucht man sich nicht zu übereilen.

Die gebrauchte Flüssigkeit ist wegen des hohen Preises des Jods nicht wegzuwerfen, sondern mit etwas kohlensaurem Kali zu versehen, abzufiltriren und durch Zusatz von etwas Chlorwasser wieder wirksam zu machen.

Sollten Künstler bei Anwendung dieser Flüssigkeiten auf Schwierigkeiten stofsen, so sind oben erwähnte Erfinder gern bereit, dieselben nach Möglichkeit zu lösen.

Analyse des Cyanblei's;

von *Ludwig Kugler.*

Der gelblich-weifse Niederschlag, welcher entsteht, wenn basisch-essigsaures Bleioxyd mit Blausäure, unter Zusatz von Ammoniak, gefällt wird, ist eine Verbindung, welche durch die Formel : $Pb\,Cy + PbO + HO$, ausgedrückt werden kann.

Die Untersuchung, welche dieses Resultat lieferte, wurde in der Weise ausgeführt, dafs zuerst der Bleigehalt, als Bleioxyd (mittelst Verglimmen), hiernach das Cyan als Cyansilber, dann der Stickstoff, nach V a r r e n t r a p p und W i l l, und zuletzt die Kohlen- und Wasserstoffmenge, durch Verbrennung mit chrom-

saurem Bleioxyd festgestellt und der Sauerstoff aus dem Verlust gefunden wurde.

I. *Bleibestimmung.*

Hierzu wurden 2,5546 Grm. der Substanz vorsichtig in einem Glühschälchen erhitzt, bis die Masse, unter schwacher Lichterscheinung, verglimmte. Der Rückstand löste sich vollkommen in Essigsäure, es war von metallischem Blei freies Bleioxyd.

Es wurde 2,4019 Grm. Bleioxyd erhalten, diese entsprechen 2,2297 metallischem Blei. Die Verbindung enthält also 87,22 pC. Blei.

II. *Bestimmung des Cyans.*

Um den Cyangehalt zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge Substanz in Wasser suspendirt, mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, der entstandene Niederschlag von reinem Cyansilber durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

2,5461 Substanz gaben 0,635 Grm. Cyansilber; diefs entspricht 0,129 Grm. Cyan, oder in 100 Theilen 5,07 Cyan.

III. *Stickstoffbestimmung.*

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

1,303 Substanz gaben 0,4862 Grm. Platinsalmiak, diese enthalten 0,030528 Stickstoff.

Hundert Theile der Substanz also 2,34 Stickstoff.

IV. *Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.*

Mehrere Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd führten zu folgenden Resultaten:

2,80 Kohlenstoff und 0,17 Wasserstoff und
2,77 Kohlenstoff und 0,20 Wasserstoff.

Addirt man diese 2,77 Kohlenstoff zu den
2,34 Stickstoff, so erhält
man 5,11 Cyan.

Vergleicht man diese 5,11 Cyan mit der, als Cyansilber erhaltenen Menge, 5,07, so findet nahezu Uebereinstimmung statt.

V. *Der Sauerstoff* aus dem Verlust bestimmt gab 7,39 pC.

Ite Verbrennung	IIte Verbrennung	
87,22	87,22	Blei
2,80	2,77	Kohle
0,25	0,20	Wasserstoff
2,34	2,34	Stickstoff
7,39	7,47	Sauerstoff
100,00	100,00.	

Es sind nun 20,195 Blei verbunden mit 5,07 Cy
67,03 „ „ „ 5,18 O
87,225 Blei.

Die 0,25 Wasserstoff bilden mit den noch übrigen 2,21 Sauerstoff ein Aequivalent Wasser.

Die Verbindung besteht also geradezu aus : 1 Aeq. Cyanblei, 1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Wasser. Sie ist von gelblich-weifser Farbe, riecht nach Blausäure und entwickelt beim Glühen Cyan.

Ueber einige Reductionsmethoden des Chlorsilbers;

von Dr. *Mohr.*

Die im 46. Bande dieser Annalen S. 239 mitgetheilte Methode Gregory's, das Chlorsilber zu zersetzen, besteht bekanntlich darin, dafs das Chlorsilber durch Kochen mit Aetzkali in Silberoxyd verwandelt wird. Aus einer kupferhaltigen Silberlösung fällt man das Silber mit Kochsalz und wäscht das Chlorsilber durch Abgiefsen mit heifsem Wasser aus, indem man alle Klumpen möglichst zerdrückt. Das noch feuchte Chlorsilber übergiefst man mit Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. und

kocht das Ganze, wo dann das Chlorsilber in wenigen Minuten in ein schwarzes Pulver von Silberoxyd verwandelt wird. Nöthigenfalls mufs man die Klumpen zerdrücken und das Kochen noch einmal wiederholen. Die Redaction der Annalen bemerkt, dafs man sehr lange kochen müsse, um ein vollständig in Salpetersäure lösliches Silberoxyd zu erhalten.

Zu einem Versuch wurde ein Fünfsilbergroschenstück in Salpetersäure gelöst, mit Kochsalz gefällt, gehörig ausgewaschen und das Wasser möglichst abgegossen. Nun wurde eine ganz kohlensäurefreie Aetzkaliflüssigkeit von 1,129 spec. Gew. zugesetzt, und in einem Kolben anhaltend gekocht. In der Kälte wirkt kein Aetzkali von irgend einer Concentration auf das Hornsilber ein, und in der Wärme erst in der Nähe des Siedepunktes. Die weifse Farbe des Hornsilbers verwandelte sich in eine braunschwarze. Darauf wurde vollkommen gut ausgewaschen, und das Silberoxyd mit reiner Salpetersäure warm behandelt. Es löste sich ein Theil ohne Gasentwicklung auf, allein ein anderer blieb als ein schmutzigblaues Pulver übrig. Es war diefs die basische Chlorverbindung, welche durch Einwirkung des Lichts auf Chlorsilber entsteht.

Auffallend ist, dafs diese dunkle Verbindung aus einem ganz weifsen, dem Licht gar nicht ausgesetzt gewesenen Chlorsilber entstanden war. Um das Verhältnifs des zersetzten und und nicht zersetzten Chlorsilbers kennen zu lernen, wurde zuerst das blaue Hornsilber durch Kochen mit Aetzkali und Zucker nach dem Verfahren von Levol reducirt, und daraus 1,61 Gramm metallisches Silber enthalten. Das gelöste Silber wurde mit Salzsäure gefällt und ebenso zersetzt, und gab 0,91 Gramm metallisches Silber. Es war also hier mehr Hornsilber unzersetzt geblieben, als sich zersetzt hatte. Diefs möchte vielleicht der zu dünnen Aetzkaliflüssigkeit zugeschrieben werden.

Eine andere Probe frisch ausgewaschenen Hornsilbers wurde mit concentrirter Kalilauge zersetzt und anhaltend gekocht. Auch

hier löste sich das Silberoxyd nicht vollständig, sondern liefs von der blauvioletten Verbindung viel übrig.

Die Gregory'sche Methode bietet den Vortheil dar, dafs man zur zweiten Auflösung des Silbers keine Salpetersäure zerstört, weil das Silber als Oxyd erhalten wird, dagegen den Nachtheil, dafs sich immer ein Theil Chlorsilber der Zersetzung entzieht, und dadurch wenigstens für die nächste Operation verloren geht. Diefs findet vorzüglich dann statt, wenn man das Hornsilber ausgewaschen, und wenn es lange stehen geblieben ist, wodurch es zu dichten Massen zusammenballt. Diese theilweise Zersetzung rührt immer von mechanischen Hindernissen her und wird um so mehr vermieden, als man diese beseitigt. Die Zersetzung ist am vollständigsten, wenn man das Hornsilber kalt auswäscht, das Wasser möglichst abgiefst und nun das mit wenig Wasser aufgeschlämmte Hornsilber in die bereits kochende Aetzkaliflüssigkeit hineingiefst, so dafs diese nicht aus dem Kochen kommt. Vermischt man das Hornsilber kalt mit Aetzlauge und bringt sie zum Kochen, so ballt es noch vor der Zersetzung zu einer membranartigen Masse zusammen.

Da der Werth der zur zweiten Auflösung des Silbers nothwendigen Salpetersäure höchst unbedeutend ist, im Verhältnifs zum Werthe des Silbers, so ist vorzugsweise darauf zu sehen, dafs kein Silber der Zersetzung entgehe, und in diesem Sinne bietet die Zersetzung des Hornsilbers durch Aetzkali und Zucker wesentliche Vortheile.

Kocht man das kalt ausgewaschene Hornsilber mit Aetzkali unter Zusatz von etwas Zucker, so ballt sich das reducirte Silber zu dichten Massen zusammen, von denen sich die Flüssigkeit mit der gröfsten Leichtigkeit abgiefsen läfst. Das metallische Silber läfst sich mit heifsem Wasser leicht auswaschen und wegen seiner feinen Vertheilung in sehr verdünnter Salpetersäure wieder lösen. Zuweilen versilbert sich das Glas innen ganz glänzend bei dieser Operation.

Um den Hergang der Zersetzung zu ermitteln, wurde ein Versuch mit vollkommen kohlenfreiem Aetzkali vorgenommen. Nach der Zersetzung brauste die überstehende Flüssigkeit mit Säuren stark auf. Es hatte sich also Kohlensäure gebildet.

Reiner Höllenstein wurde in Wasser gelöst und in siedende Aetzkaliflüssigkeit gegossen. Es schied sich braunschwarzes Silberoxyd aus. Dasselbe wurde vollkommen ausgewaschen und in ein Kölbchen vom Filter abgespritzt, dann wurde etwas Zucker zugesetzt, eine doppelt gebogene Glasröhre ausgesetzt, und der freie Schenkel der Entbindungsröhre in Kalkwasser eingetaucht. Beim anfangenden Sieden bemerkte man noch keine Kohlensäureentwicklung, dagegen traf sie nach einigen Augenblicken auf das Lebhafteste ein, indem sie mit den Wasserdämpfen von dem Kalkwasser verschluckt wurde. Das Kalkwasser wurde stark durch einen Niederschlag getrübt. Der Vorgang ist also ganz einfach. Zucker ist zusammengesetzt aus Kohlenstoff, mehr den Elementen des Wassers (C_{12} H_1 O_1). Der Kohlenstoff nimmt den Sauerstoff des Silberoxyds auf und entweicht als Kohlensäure, die Elemente des Wassers treten zu Wasser zusammen. Bei dieser Operation versilberte sich das Gefäfs innen spiegelglänzend, obgleich die Schichte so dünn war, dafs sie mit bräunlicher Farbe durchsichtig erschien.

Eine fernere höchst interessante Zersetzung der Silbersalze findet durch essigsaures Eisenoxydul statt. Kefsler hat dieselbe zur Darstellung von metallischem Silber empfohlen.

Man bereitet dieses Salz durch Kochen von Eisenfeile mit concentrirtem Essig. Es giebt kaum eine Flüssigkeit, die mit gröfserer Begierde Sauerstoff aufnimmt. Schon das Fallen der Tropfen vom Trichter in das untenstehende Glas färbt sie bräunlich. Nur wenn man es in mit kohlensaurem Gas gefüllte Flaschen filtrirt und darin aufbewahrt, kann man es mit der Farbe der Eisenoxydulsalze erhalten.

In schlecht verschlossenen Gefäfsen bildet sich oberflächlich eine feste Schichte von basisch-essigsaurem Eisenoxyd, welche so dick wird, dafs man das Glas umkehren kann, ohne dafs diese zerbricht oder etwas ausfliefst.

Bringt man neutrales salpetersaures Silberoxyd mit diesem Salze zusammen, so sind die Erscheinungen je nach der Concentration und Temperatur sehr verschieden. Ist eine Flüssigkeit warm, so scheidet sich unmittelbar schwarz-pulveriges Silber aus, was beim Umschütteln zu schwammartigen Klumpen zusammenbackt. Sind beide Flüssigkeiten kalt, so entsteht im ersten Augenblick blendend weifses essigsaures Silberoxyd. Allein die Erscheinung dauert nicht lange, denn es entstehen nach einiger Zeit schwarze Punkte, von denen strahlenförmig die Zersetzung sich mit einer Geschwindigkeit fortsetzt, dafs man ihr Fortschreiten als eine wirkliche Bewegung mit den Augen verfolgen kann. Es ist diefs einer der schönsten Fälle von chemischer Ansteckung, die man gleichsam schwarz auf weifs hat. Die Farbenverschiedenheit der beiden Körper ist sehr auffallend und darum zum Beobachten sehr geeignet. Durch Vermischen beider Flüssigkeiten auf Glastafeln habe ich die Erscheinung auf mehrere Schritte Entfernung sichtbar gemacht. Die schwarz werdenden Stellen schossen dendritisch nach allen Richtungen von dem Punkte aus, wo die Affinität zuerst umschlug. Die Störung des chemischen Gleichgewichtes pflanzt sich durch Contiguität fort, und man erkennt darin eine sichtbare Unterstützung der Ansicht Liebig's uber die Verbreitung chemischer Thätigkeit auf fremde Körper.

Die Zersetzung beruht einfach auf dem Umstande, dafs das Eisenoxydul in Oxyd übergeht. Nach der Zersetzung hat die überstehende Flüssigkeit die braunrothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds und giebt die Reaction des Oxyds. Nach dem Umschütteln ballt das Silber schwammartig zusammen. Es ist einleuchtend, dafs mehr essigsaures Eisenoxydul als zur blofsen

einfachen Zersetzung des Höllensteins nöthig ist, vorhanden seyn mufs. Da das Eisenoxydul nur noch ½ Atom Sauerstoff aufnimmt, so mufs erstlich ein Atom des Salzes zur Zersetzung des Höllensteins und noch zwei Atome zur Zerstörung des essigsauren Silberoxyds vorhanden seyn. Nicht immer tritt die Erscheinung so schon ein; denn da das Spiel der Verwandschaften so sehr auf der Kippe steht, so sind die kleinsten Umstände oft hinreichend, sie von vorn herein zu modificiren. Es tritt alsdann Schwärzung vor der weifsen Fällung ein, oder richtiger, die weifse Fällung und fernere Zersetzung finden in selbem Augenblicke statt.

Bei kupferhaltigen Lösungen und bei freier Säure sah ich niemals die Zersetzung in zwei Momenten geschehen, sondern schwarze Fällung trat im ersten Augenblicke ein. Zu praktischer Anwendung will ich diese Methode nicht empfehlen, und alle oben beschriebenen Modificationen scheinen vor der galvanischen Zersetzung des Chlorsilbers durch Zink keinen Vorzug zu haben.

Unter den Apothekern herrscht noch immer eine gewisse Unsicherheit, was für Silber sie am vortheilhaftesten zu ihren Silberpräparaten verwenden müfsten, ob Münzen oder Werksilber, dessen Façon werthlos geworden ist. Die Antwort hierauf ist einfach die: dasjenige Silber ist das beste, welches am wenigsten Kupfer enthält.

In älteren Zeiten, in welchen das Münzrecht nicht nur als ein Hoheitsrecht, sondern sogar als eine Finanzquelle betrachtet wurde, verstand man unter Schlagschatz aufser den nothwendigen Münzkosten auch den Gewinn, welchen man aus dem Münzrecht oder der Prägung der Münzen zog. Später als die Gelegenheit und Möglichkeit sich verminderte, aus der Münzprägung Gewinn zu ziehen, suchte man sich wenigstens für die Ausmünzungskosten schadlos zu halten, und die Münzstätten bezogen als Schlagschatz nur die wirklichen Fabrikationskosten.

Bis dahin würde man unklug gehandelt haben, sich der

Münzen zur Darstellung von Höllenstein zu bedienen. Gegenwärtig aber ist der Grundsatz ganz aufgegeben, dafs eine Münzanstalt einen Gewinn abwerfen soll, sondern sogar der entgegengesetzte angenommen, dafs der Staat zur Herstellung guter Münzen auch Opfer aufwenden soll. Die alte Lehre vom Schlagschatz ist dadurch ganz unpractisch geworden und es ist darunter nur die Differenz zwischen dem Einkaufs- und Ausmünzungspreis des Silbers zu verstehen, d. h. der Betrag, um welchen die Münze das Silber wohlfeiler zu kaufen im Stande ist, als sie es ausmünzt, ohne Rücksicht darauf, ob die Ausmünzungskosten gedeckt sind. Reicht nun die Differenz nicht hin, um die Ausmünzungskosten zu decken, so mufs natürlich der Ueberschufs aus der Staatskasse bezahlt werden. Dieser Fall ist in den letztern Jahren Regel geworden, und namentlich waren es die süddeutschen Staaten, welche zur Regulirung ihres zerrütteten Münzwesens und zur festen Begründung eines neuen Münzsystems nicht unbeträchtliche Opfer gebracht haben. Da nämlich durch die Münzconvention von 1837 und die nachfolgenden Verträge bestimmt war, dafs in den ersten 7 Jahren eine Summe von mindestens 30 Millionen in ganzen und halben Gulden ausgeprägt und in Umlauf gesetzt werden sollte, so stieg durch die gesteigerte Nachfrage nach Silber, der Preis des Rohsilbers zu einer solchen Höhe, dafs die Deckung der Münzkosten durch die Differenz des Ankaufs- und Ausmünzungspreises durchaus nicht mehr möglich war. Dessenungeachtet haben alle Staaten die übernommenen Verpflichtungen mit der gröfsten Gewissenhaftigkeit erfüllt und die damit verbundenen Opfer mit aller Bereitwilligkeit getragen.

Der Grundsatz, dafs der Staat auf allen Gewinn aus den Münzanstalten verzichte, ist auch gewifs der richtige, so wie er ja auch die Gerechtigkeitspflege ohne Rücksicht auf den Kostenpunkt ausübt, und die Instandhaltung der Wege besorgen

und die Verwaltung der Post ausüben sollte. Die Unterthanen sollen diese Kosten in Gestalt von Steuern aufbringen.

Demnach ist eine schon ausgeprägte Münze für denjenigen der Silber bedarf nicht mehr werth und kommt ihm nicht theurer zu stehen, als ein gleich schweres formloses Stück desselben Metalls. Es ist also auch für den Pharmaceuten gleichgültig, ob er Münzen verwendet oder Werksilber von bestimmtem Feingehalt, an welchem die Façon werthlos geworden ist.

Kupferhaltige Münzen erfordern so viel mehr nutzlos zu verwendende Salpetersäure, als sie Kupfer enthalten. Das feine Silber ist demnach das bequemste. Ein bergfeiner hannoverischer Thaler ist genau so schwer an reinem Silber, als ein sächsischer oder preufsischer Thaler Reinsilber enthält.

Demnach ist ein feiner hannoverischer Thaler jedem andern vorzuziehen, weil er das Silber rein enthält, also die ganze Scheidungsoperation ersparen läfst und so viel weniger Salpetersäure zur Lösung bedarf.

Zunächst kommen die Vereinsdoppelthaler und Fünffrankenstücke. Sie enthalten nur $\frac{1}{10}$ Kupfer. Verschlissene Münzen, die noch kursfähig sind, aufzulösen, ist nachtheilig: man mufs lieber ganze und unverletzte Stücke nehmen, indem die verschlissenen Münzen vom Staate wieder eingezogen werden müssen. Der Einzelne, der sie auflöst oder einschmilzt, übernimmt für sich allein einen Schaden, der dem Ganzen zur Last fallen würde. Die Silberarbeiter schmelzen, in Ermangelung von Feinsilber, richtig titrirte Münzen ein, namentlich Vereinsthaler und Fünffrankenstücke. Scheidemünze soll man niemals auflösen, da sie unter dem gewöhnlichen Münzfufse mit einem gewissen Schlagschatze ausgemünzt sind, welcher sich durch die enormen Fabrikationskosten, den Kupferzusatz und durch die zulässige Verweigerung der Annahme gröfserer Summen in Scheidemünze, genüglich entschuldigt.

Ueber die Brenzweinsäure;

von *A. E. Arppe* in Helsingfors.

Nachdem V. Rose im Jahre 1807 die Existenz der Brenzweinsäure, als einer selbstständigen organischen Substanz, dargelegt hatte, ist diese Säure schon mehrmals Gegenstand chemischer Forschung gewesen. Göbel (1825) und Gruner (1831) waren die ersten, welche ihre elementare Zusammensetzung zu bestimmen suchten; Gruner und Weniselos (1836) studirten mehrere ihrer Salze und Pelouze (1835) ermittelte das Atomgewicht und die Constitution der Säure, so wie er auch über die Darstellungsmethode derselben nähere Bestimmungen mittheilte. Wie wenig befriedigend aber die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, beweisen die vielen widersprechenden Angaben, welche sie enthalten und welche schon bei einer oberflächlichen Betrachtung in die Augen fallen. Erstens findet man nämlich bei den verschiedenen Forschern von einander ziemlich abweichende Vorschriften für die Bereitung der Säure angegeben; zweitens werden für ihre Zusammensetzung drei ganz verschiedene Formeln : ($C^5 H^8 O^4$, Göb.; $C^4 H^4 O^4$, Gr.; $C^5 H^3 O^3$, Pel.) aufgestellt und zuletzt sind auch in Hinsicht ihrer Salze keine übereinstimmende Nachrichten zu lesen. — Ein genaueres Studium der Brenzweinsäure, welche als ein Zersetzungsproduct der so allgemein verbreiteten Weinsäure ein specielles Interesse darbietet, schien mir daher wünschenswerth und um so mehr zeitgemäfs, da gegenwärtig sämmtliche wichtigere organische Säuren erneuerten Untersuchungen unterworfen werden. Die Resultate meiner Untersuchung habe ich in einer akademischen Dissertation : *de acido pyrotartarico* (Helsingforsiae 1847; 6 Bog. 8.) niedergelegt. Aus dieser Arbeit erlaube ich mir einen kurzen Auszug hier zu geben,

indem ich es für überflüssig halte, die einmal umständlich beschriebenen Versuche von Neuem ausführlich auseinander zu setzen.

Bereitung der Brenzweinsäure.

Für die Bereitung der Brenzweinsäure haben Millon und Reiset ein sehr zweckmäfsiges Verfahren angeführt, welches aber bis jetzt unbeachtet geblieben ist. In einer Abhandlung über die durch Contact bewirkten chemischen Erscheinungen geben sie nämlich unter andern an, dafs Traubensäure mit Bimsstein oder Weinsäure mit Platinmohr vermischt bei der trocknen Destillation ein Destillat gebe, welches fast farblos sey und sehr leicht durch Verdunsten in eine krystallinische Masse, welche sie als Brenzweinsäure erkannt haben, umgewandelt werde. — Durch diese Angabe veranlafst, mischte ich pulverisirte Krystalle von Weinsäure zu gleichen Theilen mit pulverisirtem Bimsstein und unterwarf das Gemisch, welches in eine räumliche Retorte von grünem Glas eingethan war, über offnem Kohlenfeuer der trocknen Destillation. Die Operation geht ganz ruhig vor sich, bis die Zersetzung vollendet und in der Retorte eine dunkelbraune Masse übrig geblieben ist; es entwickelt sich Kohlensäure, Wasser, etwas Essigsäure und brenzliches Oel, welches mit der Brenzweinsäure in die Vorlage übergeht und das Destillat als eine dünne Schicht bedeckt. — Nachdem die Destillation vollendet ist — welches, wenn man 2 Pfd. Weinsäure genommen, gewöhnlich in 12 Stunden geschieht, — wird die übergegangene Flüssigkeit, welche stark sauer ist, mit Wasser vermischt, das Oel vermittelst eines nassen Filtrums von der Säure getrennt; die durchgegangene saure Auflösung in mäfsiger Wärme zur anfangenden Krystallisation abgedunstet und zum Anschiefsen in Ruhe gelassen. Sie erstarrt dann zu einer stark gefärbten krystallinischen Masse, welche nach brenzlichem Oel und Essigsäure riecht, und, nachdem sie zwischen Löschpapier ausgeprefst worden ist, eine lichtbraune Farbe hat. — Diese

unreine Säure kann nun zwischen mit Alkohol benetztem Löschpapier ausgebreitet und so gereinigt werden. Da aber hierbei auch viel Säure verloren geht, ist es zweckmäfsiger, die unreine Säure auf eine dicke Schicht Filtrirpapier auszubreiten, sie mit kleinen, Alkohol enthaltenden Glasgefäfsen zu umgeben und eine räumliche Glasglocke überzustürzen. Die Alkoholdämpfe schlagen sich auf das brenzliche Oel nieder und lösen dieses vorzugsweise auf; die gefärbte Auflösung wird vom Löschpapier eingesogen und die Säure, mit Abzug eines geringen Theils, bleibt mit vollkommen weifser Farbe zurück. — Diese so entfärbte Säure ist aber noch nicht vollkommen rein, was man leicht aus ihrem Geruch schliefsen kann. Sie wird defshalb in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure einige Zeit lang in gelinder Wärme digerirt und zur Krystallisation abgdampft. Gewöhnlich wird sie durch *eine* solche Behandlung so rein, dafs man sie nur zu schmelzen braucht, um die überschüssige Salpetersäure auszutreiben und ein vollkommen farb- und geruchloses Product zu bekommen. — Bei Anwendung der Salpetersäure zur Reinigung von Brenzweinsäure mufs ich bemerken, dafs die letztgenannte Säure schon einen gewissen Grad von Reinheit haben mufs, bevor man sie mit Salpetersäure behandeln darf. Denn nur die reine oder fast reine Brenzweinsäure widersteht der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure; die unreine aber wird gänzlich zerstört und liefert mehrere noch nicht studirte Zersetzungsproducte.

Die Ausbeute an reiner Brenzweinsäure, die nach dieser Bereitungsmethode gewonnen wird, beträgt beiläufig 7 pC. der angewandten Weinsäure und ist daher um vielmal gröfser als die, welche die trockne Destillation der ungemengten Weinsäure oder des sauren weinsauren Kali's liefert, die kaum auf 1 pC. angeschlagen werden kann. Die übrigen Vortheile dieser Methode bestehen darin, dafs die Operation ganz ruhig und sicher

vor sich geht und dafs ein viel reineres Product als bei irgend einer andern Bereitungsart erhalten wird.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Brenzweinsäure.

Eine Auflösung der Brenzweinsäure krystallisirt mit grofser Leichtigkeit; durch Abdampfen über Schwefelsäure in trockner Luft kann sie, wenn ihre Menge etwas beträchtlicher ist, in nahe zwei Linien langen, durchsichtigen Prismen, die zum klinorhombischen System gehören und an den Endkanten abgestumpft sind, angeschossen erhalten werden. Die einzelnen Krystalle sind auf die Weise zusammengewachsen, dafs sie sphärische oder scheibenförmige Gruppen darstellen, welche gewöhnlich am Boden des Gefäfses zu einem zusammenhängenden Ring aneinander gereiht sind. — Eine reine Auflösung der Brenzweinsäure effloréscirt nicht; ist sie aber etwas unrein, besonders wenn Salpetersäure vorhanden ist, so werden beim Abdampfen die Wände des Gefäfses mit einer krystallinischen Rinde ganz überzogen. — Der saure, angenehme und kühlende Geschmack der Brenzweinsäure erinnert an die Wein- und Citronensäure. Die Brenzweinsäure ist vollkommen geruchlos; sie schmilzt bei + 100° und fängt zu rauchen an; sie kocht bei + 190°, wobei aber das Thermometer nach und nach bis + 220° steigt, welches auf einer bald zu erwähnenden Veränderung der Säure beruht. Nach dem Erstarren bildet sie eine weifse, krystallische, glanzlose Masse. — In Wasser ist sie so leicht auflöslich, dafs ein Theil bei + 20° von 1½ Th. Wasser aufgenommen wird. Die wässerige Auflösung wird weder durch Abdunsten, noch durch Kochen zersetzt. — Aether und Alkohol lösen sie ebenfalls in grofser Menge auf. Von Schwefelsäure wird sie im Kochen geschwächt; Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure nehmen sie ohne Veränderung auf. — Sie ist eine viel stärkere Säure als die Kohlensäure, welche sie aus ihren Verbindungen mit Brausen austreibt.

Die Zusammensetzung der bei + 100° geschmolzenen Säure

wurde mit Beihülfe des Hess'schen Lampenapparates durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas und durch die Analyse des Silbersalzes gefunden. — Die Quantitäten, welche verbrannt wurden, waren zu der ersten Analyse aus reiner Weinsäure, zu der zweiten aus Cremor tartari, zu der dritten aus Weinsäure mit Bimsstein destillirt worden. — Da das Detail der Analysen in der Original-Abhandlung (pag. 18) angeführt ist, beschränke ich mich hier darauf, die gefundene procentische Zusammensetzung anzugeben und sie mit der aus dem Atomenverhältnifs hergeleiteten zusammenzustellen. — In 100 Theilen erhielt ich:

			berechnet	gefunden		
5 Aeq. Kohlenstoff	=	375	45,43	45,50	45,57	45,57
4 „ Wasserstoff	=	50	6,06	6,09	5,93	6,02
4 „ Sauerstoff	=	400	48,49	48,41	48,50	48,41
		825	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz, welches bei der Verbrennung 62,40 Silber hinterliefs und von dem auch eine vollständige Elementar-Analyse ausgeführt wurde, ist nach der Formel:

$$C^5\ H^3\ O^3 + AgO.$$

($Ag = 1350$), welche 62,43 Silber erfordert, zusammengesetzt; das gefundene Atomgewicht der wasserfreien Säure ist demnach 713,1, das berechnete 712,5 und die krystallisirte Säure mufs durch die, schon von Pelouze gefundene Formel:

$$C^5\ H^3\ O^3 + HO$$

ausgedrückt werden.

Wasserfreie Brenzweinsäure.

Es ist mir gelungen, die krystallisirte Brenzweinsäure in den wasserfreien Zustand zu versetzen. — Ich bemerkte, dafs die Säure, wenn sie geschmolzen oder etwas höher erhitzt wurde, einen dicken, zum Husten reitzenden, nach Essigsäure riechenden Geruch ausstiefs und dafs sie nach längerem Kochen in einer Glasröhre eine sehr interessante Veränderung erlitten hatte. Sie

konnte nämlich jetzt nicht mehr oder doch nur theilweise zum Krystallisiren gebracht werden; der flüssig bleibende Theil reagirte nicht sauer und schied sich, wenn Wasser zugegossen wurde, in Form von Oeltropfen ab, die aber nach und nach verschwanden und die Reaction der Brenzweinsäure wieder hervorriefen.

Nach diesen Beobachtungen versuchte ich die wasserfreie Säure unmittelbar durch Destillation der krystallisirten darzustellen. Die ölige Substanz kam auch immer zum Vorschein und sammelte sich in die Vorlage in grofser Menge an; sie war aber von Wasser oder der wasserhaltigen Säure in dem Grade verunreinigt, dafs die übergegangene Flüssigkeit gewöhnlich zu einer schmierigen, krystallinischen Masse erstarrte.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs auf diese Weise die Brenzweinsäure nicht zu entwässern war, mischte ich sie mit geschmolzener Phosphorsäure und unterwarf das Gemisch der trocknen Destillation. Schon bei der ersten Einwirkung der Hitze verliert die Brenzweinsäure ihr basisches Wasser und eine farblose ölige Flüssigkeit destillirt über; bald fängt aber die Masse in der Retorte braungefärbt zu werden an, wefshalb der flüssige Theil in eine andere Retorte abgegossen werden mufs und nur $^2/_3$ davon bei ungefähr + 190° abdestillirt.

Das Oel, welches auf die Art erhalten wird, besitzt folgende Eigenschaften: Es ist vollkommen farblos; bei + 20° noch geruchlos; aber schon bei + 40° nach Essigsäure riechend; es schmeckt anfangs süfslich, nachher scharf und zuletzt sauer wie die Brenzweinsäure; verschluckt verursacht es im Schlunde ein stechendes Gefühl; es ist schwerer als Wasser; bei — 10° bleibt es noch flüssig; bei + 230° kocht es und verdunstet fast ohne Zersetzung; es ist vollkommen neutral; von Alkohol wird es leicht aufgenommen; aus dieser Auflösung wird es von Wasser in Form öliger Tropfen wieder ausgeschieden. Diese verschwinden aber allmählig und werden in krystallisirende Brenz-

weinsäure umgesetzt. Dieselbe Veränderung erleidet das Oel durch die Alkalien, nur daſs diese die Umsetzung viel geschwinder als das Wasser bewirken.

Ueber die Zusammensetzung dieser Substanz kann nach allem Dem, was über ihre Entstehungsart und ihre übrigen Verhältnisse angeführt worden ist, kein Zweifel obwalten, auch wurde die theoretische Ansicht ihrer Constitution durch die Analyse vollkommen bestätigt.

Verbrannt in einem Platinschiffchen lieferte das Oel :

			berechnet		gefunden
5 Aeq.	Kohlenstoff	=	375,0	52,63	52,65
3 „	Wasserstoff	=	37,5	5,26	5,20
3 „	Sauerstoff	=	300,0	42,26	42,15
			712,5	100,00	100,00.

Schlieſslich bemerke ich, daſs ich das Verhalten dieser Substanz zu einigen Metalloïden und Säuren nächstens zu untersuchen gedenke.

Brenzweinsaure Salze.

Was die brenzweinsauren Salze betrifft, deren ich eine groſse Anzahl untersucht und analysirt habe, so sehe ich mich veranlaſst, mich auf die Original-Abhandlung, wo sie ausführlich beschrieben sind, gänzlich zu berufen und nur eine übersichtliche Zusammenstellung ihrer Formeln hier zu geben :

$$C^5 H^3 O^3 + \dot{H}$$

$$C^5 H^3 O^3 = \ddot{Pt}$$

1. Saure Salze :

$\dot{Ca}\ddot{Pt} + 5\,\dot{H}\ddot{Pt} + 2\,\dot{H}$ $\dot{Sr}\ddot{Pt} + \dot{H}\ddot{Pt} + 2\,\dot{H}$

$\dddot{Fe}\ddot{Pt}^3 + 15\,\dot{H}\ddot{Pt} + 3\,\dot{H}$ $\dot{K}\ddot{Pt} + \dot{H}\ddot{Pt}$

$\dot{G}\ddot{Pt} + 3\,\dot{H}\ddot{Pt}$ $\dot{Na}\ddot{Pt} + \dot{H}\ddot{Pt}$

$\dot{Ni}\ddot{Pt} + 3\,\dot{H}\ddot{Pt}$ $\dot{Am}\ddot{Pt} + \dot{H}\ddot{Pt}$

$\dot{Ba}\ddot{Pt} + \dot{H}\ddot{Pt} + 2\,\dot{H}$; $3\,\dot{Ba}\ddot{Pt} + 2\,\dot{H}\ddot{Pt} + 3\,\dot{H}$

2. Neutrale Salze.

$\dot{A}g\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \dot{K}\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{B}a\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{C}o\,\ddot{\bar{P}}t + 3\dot{\bar{H}}$

$\dot{P}b\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \dot{S}r\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{C}a\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{C}o\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$

$\dot{Z}n\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \dot{Z}n\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{C}o\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{M}n\,\ddot{\bar{P}}t + 3\dot{\bar{H}}$

$\ddot{\bar{F}}e\,\ddot{\bar{P}}t^3$ $\quad \dot{C}u\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{M}n\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$

$\dot{N}i\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{M}g\,\ddot{\bar{P}}t + 4\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{Z}n\,\ddot{\bar{P}}t + 3\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{M}g\,\ddot{\bar{P}}t + 6\dot{\bar{H}}$

$\dot{P}b\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{M}g\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{Z}n\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{N}a\,\ddot{\bar{P}}t + 6\dot{\bar{H}}$

3. Basische Salze.

$\ddot{\bar{A}}l\,\ddot{\bar{P}}t^2 + \dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{C}u^2\,\ddot{\bar{P}}t + 2\dot{\bar{H}}$ $\quad \ddot{\bar{B}}i^2\,\ddot{\bar{P}}t^3 + 2\dot{\bar{H}}$

$\ddot{\bar{F}}e\,\ddot{\bar{P}}t^2 + 5\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{P}b^2\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \ddot{\bar{F}}e^2\,\ddot{\bar{P}}t^3 + \dot{\bar{H}}$

$\ddot{\bar{F}}e^3\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \dot{P}b^3\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \dot{S}n^2\,\ddot{\bar{P}}t$ $\quad \ddot{\bar{U}}^2\,\ddot{\bar{P}}t^3 + \dot{\bar{H}}$

$\ddot{\bar{F}}e^9\,\ddot{\bar{P}}t + 10\dot{\bar{H}}$ $\quad \dot{Z}n^2\,\ddot{\bar{P}}t + \dot{\bar{H}}$.

Kreatin, als ein Bestandtheil der *menschlichen* Muskeln nachgewiesen;

von Prof. Dr. *Schlofsberger*.

Das Kreatin hat durch L i e b i g s umfassende Arbeit darüber, nicht allein wegen seiner Eigenschaften und seiner merkwürdigen Zusammensetzung, die es der Harnsäure nicht sehr ferne stellt, sondern namentlich auch wegen des in eben jener Arbeit gelieferten Nachweises seiner grofsen Verbreitung ein vorher nicht geahntes Interesse erregt, da es nun schon in zahlreichen Thierfamilien, und in einigen Repräsentanten aus allen 4 Klassen der Wirbelthiere aufgefunden worden ist.

Es schien nun zwar auch alle Analogie dafür zu sprechen, dafs dieser sicher für die Theorie des thierischen Stoffwechsels sehr bedeutungsvolle Körper auch in den Muskeln des *menschlichen* Körpers nicht fehlen werde; allein der thatsächliche Beweis hierfür fehlte bis jetzt, denn in der neuesten Analyse des menschlichen Muskelfleisches, die v. Bibra 1845 veröffentlichte (in dem Archiv für physiologische Heilkunde) wird diese Substanz nicht erwähnt. Mir schien es um so wichtiger, diese Lücke auszufüllen, da es Liebig neuester Zeit gelungen ist, die Identität des sog. Pettenkofer'schen Körpers (oder eines Theils desselben) mit dem Kreatin des Thierfleisches unzweifelhaft darzulegen, so dafs also *bisher* das *Kreatin im Harne des Menschen*, aber *noch nicht in seinen Muskeln*, auf der anderen Seite im *Fleische vieler Thiere*, aber noch *nicht in ihrem Harne* durch den Versuch nachgewiesen worden ist.

Ich habe nun wirklich in den letzten Wochen die menschlichen Muskeln auf Kreatin geprüft und eine nicht unbeträchtliche Menge des letzteren daraus dargestellt. Es wurden zu diesem Behufe 6 Pfund von Fett befreiter Muskelsubstanz, hauptsächlich aus der Gegend der Glutaei und des Oberschenkels, die ich aus dem Leichname eines Selbstmörders erhalten hatte, klein zerhackt, mit der 4fachen Menge Wassers längere Zeit stehen gelassen, dann tüchtig ausgeprefst. Die so erhaltenen Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade koagulirt, das immer noch röthliche Filtrat über freiem Feuer durch zweimaliges Aufwallen vollständig von gerinnbaren Substanzen befreit, und nochmals filtrirt. Jetzt war das Filtrat nur sehr schwach gelblich gefärbt, etwas trübe und entschieden sauer; es wurde nun auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich *fortwährend* darauf dieselben *schleimigen, graugefärbten Häute* erzeugten und beim Abnehmen wieder erneuerten, wie sie auch Liebig bei dem Pferde-, Ochsen- und Kalbfleische, übrigens erst nach Zusatz von Barytwasser, begegnet waren. Diese Häute zeigten unter dem Mikroskope keine

Krystallbildung, sondern waren vollständig amorph; sie wurden beständig entfernt, sowie sie sich wieder gebildet hatten, und die sehr concentrirte Flüssigkeit dann 10 Tage lang bei sehr kalter Witterung stehen gelassen. Nach dieser Zeit war in ihr eine ziemliche Menge von gelben Krystallen angeschossen, die ganz die Form des Kreatins besafsen, und nachdem sie wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen worden waren, auch alle seine chemischen Eigenschaften zeigten. Namentlich gaben sie beim Erhitzen in einer Glasröhre zuerst Wasser, dann gelbliche Dämpfe, die sich zum Theil an den kälteren Theilen derselben als ein gelbliches Sublimat anlegten; aufserdem wurde noch viel Ammoniak und brenzliches Oel entwickelt. Auf dem Platinbleche erhitzt wurden sie matt, dann schmolzen und verkohlten sie, und die Kohle hinterliefs beim vollständigen Verbrennen kaum eine Spur von Asche. Die Lösung der Krystalle in heifsem Wasser wurde weder von Silbernitrat, noch von Chlorbarium oder oxalsaurem Ammoniak im geringsten getrübt.

Die von den Kreatinkrystallen abgegossene Flüssigkeit wurde *nun erst* mit Barytwasser solange versetzt, als dadurch noch eine Fällung erzeugt würde und bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte; der voluminöse ein wenig gelbliche Niederschlag löste sich in Salzsäure vollständig oder bis auf eine Spur von Trübung.

Das Filtrat nach der Fällung mit Baryt war gelb und gab beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz bei einer Temperatur von etwa 80° C. eine braune klebrige Masse, aus welcher aber selbst bei 8tägigem ruhigen Stehenlassen in sehr kaltem Raume keine weiteren Krystalle, sondern nur ein Pulver von kohlensaurem Baryt sich absetzte. Die braune Masse wurde nun nach der von Liebig gegebenen Vorschrift zur Prüfung auf *Inosinsäure* in Arbeit genommen, dabei aber *keine Spur dieser Säure*, dagegen noch eine weitere Quantität von Kreatin erhalten. Die Gesammtmenge des aus den 6 Pfund menschlicher Muskeln gewonnenen Kreatins betrug nahezu 2 Grm., eine Quantität die auffallend

zusammenstimmt mit den von Liebig für den Kreatin-Gehalt des Ochsen- und Pferdefleisches erhaltenen Zahlen *).

Welcher Bestandtheil der Rhabarber geht in den Harn über?

von *Demselben.*

In einer ausführlichen chemischen Untersuchung der Rhabarberwurzel, die ich mit Dr. Döpping in Giefsen angestellt hatte (Ann. Bd. 50. S. 196—222), war von uns gezeigt worden, dafs dieses wichtige Arzneimittel neben einem Gehalte an Holzfaser, Gerbstoff, Gallussäure, Zucker, Pektin, kleesaurem Kalk und anorganischen Salzen wesentlich durch 3 gefärbte, zwischen den Harzen und sog. extractiven Materien in der Mitte stehende Substanzen charakterisirt werde. Wir hatten damals die unkrystallisirbaren und einander sehr nahestehenden zwei Farbstoffe aus Rheum *Braunharz* und *Rothharz* (Phaeoretin und Erytroretin) genannt, während wir nachwiesen, dafs die dritte, in gelben körnigen Krystallen zu erhaltende, Farbsubstanz eine schwache Säure darstelle, die nach Elementarzusammensetzung und chemischem Verhalten sich als vollständig *identisch* auswies mit der gelben Säure der Parmelia parietina, die Rochleder und Heldt

*) In Betracht des Gehaltes an Inosinsäure im Fleisch, hat mich bereits Herr Prof. Gregory darauf aufmerksam gemacht, dafs er nicht im Stande gewesen sey, aus Ochsenfleisch inosinsauren Baryt zu erhalten, während das Fleisch von Geflügel diese Säure in Menge liefere.
J. L.

genauer untersucht und *Chrysophansäure* genannt hatten. Für diese Säure, die durch ihre Krystallisirbarkeit, schwierige Zerstörbarkeit und ihre prachtvoll purpurrothe Färbung durch Alkalien sich auszeichnet, glaubten wir, um Verwirrung zu vermeiden, den ebengenannten Namen beibehalten zu müssen, obgleich Berzelius (Jahresbericht 1846. S. 678) dafür die Aenderung in Rheïnsäure vorgeschlagen hatte. Es schien uns dieses um so nöthiger, als man früher fast alle aus Rhabarber und Rheum bildbaren Benennungen (wie Rheïn, Rheumin, Rhabarbergelb, Rhabarbersäure u. s. w.) Materien beigelegt hatte, die sich nach unseren Untersuchungen als Gemenge erwiesen von den oben erwähnten 3 Pigmenten, denen dann noch Zersetzungsproducte (so wohl oft Huminsubstanzen nach Berzelius) sich beigesellt haben dürften.

Es ist nun schon seit langer Zeit bekannt, dafs bei dem innerlichen Gebrauche von Rhabarber der Harn besondere Färbungen und oft eigenthümlich gefärbte Niederschläge zeigt, und Heller hat (in seinem Archiv 1847. Heft 1. S. 1) in einer neuen Mittheilung deutlich nachgewiesen, dafs diese Färbungen hauptsächlich darnach variiren, ob der Harn zur Zeit seiner Untersuchung sauer oder alkalisch ist. Der saure Harn nach Rhabarbergenufs zeigt nämlich immer nur eine, freilich verschieden nuancirte gelbe Färbung, während er, natürlich oder künstlich, alkalisch geworden, rothgelb bis dunkel blutroth gefärbt erscheint. Aber weder Heller, noch irgend ein anderer Chemiker hat darüber specielle Versuche angestellt, welches der Pigmente vom Rheum vorzugsweise oder allein von diesen Färbungen des Harns die Veranlassung sey, oder ob vielleicht alle drei gleichmäfsig dazu beitragen. Heller spricht allein von dem Rheïn von Geiger und Vaudin; aber der von diesen Chemikern dargestellte gelbe Stoff dürfte vielleicht gar nicht fertig gebildet in der Rhabarber vorkommen, sondern, wie schon Dulk vermuthete, und wie nach seiner Darstellungsweise (län-

gere Digestion von Rheum mit Salpetersäure u. s. w.) sehr glaublich erscheint, ein Zersetzungs- (wohl Oxydations-)product aus einem oder mehreren der in der Rhabarber vorkommenden Pigmente seyn.

Ich habe defshalb seither einige Versuche in der Richtung angestellt, welcher der 3 Farbstoffe vom Rheum in den Harn übergeführt wird, und es ist mir theils aus direct mit Phaeoretin und namentlich mit Erythroretin gemachten Versuchen, theils durch Experimente mit der gelben Wandflechte (die früher als ein treffliches Chinasurrogat gepriesen, jetzt ganz aus dem Arzneischatze wieder verschwunden ist) höchst wahrscheinlich geworden, dafs es *vorzüglich* die *zwei unkrystallisirbaren* Pigmente der Rhabarber sind, die dem sog. Rhabarberharn seine Färbung ertheilen, wobei ich mir darüber kein Urtheil erlaube, ob sie unverändert oder etwas modificirt in dieses Excret übergehen. Nimmt man nämlich Phaeoretin oder Erythroretin, einzeln oder beide gemengt, innerlich ein, so findet sich schon bei kleinen Gaben davon (am besten in schwach alkalischer Lösung) der Harn sehr stark mit Pigment versehen, und zwar lichtgelb so lange er sauer ist, rothgelb bis braunroth, wenn er durch Pflanzenkost, durch Zusatz von Ammoniak, oder endlich durch Faulenlassen alkalisch geworden ist; die Sedimente von Erdphosphaten, die sich darin bilden, sind röthlich, in's Violette spielend. Auch wird eine Lösung beider harzartigen Materien in ammoniakalischem Wasser bei Zusatz einer salzsauren Lösung von Erdphosphaten (sowie von essigsaurem Bleioxyd) reichlich braun- bis violett-roth gefällt.

Soviel ist nach diesen Beobachtungen sicher gestellt, dafs jene *beiden unkrystallisirbaren* Farbstoffe aus Rheum beim innerlichen Gebrauche dem Harne diejenigen Eigenschaften ertheilen, die Heller besonders, in der oben citirten Abhandlung, näher geschildert hat; am auffallendsten zeigte sich dieses bei dem Erythroretin. Nur der Rhabarbergeruch, der diesen Sub-

stanzen überhaupt abgeht, war dabei nicht deutlich im Harne wahrzunehmen. Uebrigens finden auch beim Genusse der ganzen Rhabarber sehr viele Verschiedenheiten in dem Geruche des darnach gelassenen Harns statt, Verschiedenheiten, die von der gleichzeitig befolgten Nahrungs- und Lebensweise und individuellen Verhältnissen höchst wahrscheinlich abhängen.

Die *Chrysophansäure* dagegen dürfte vielleicht, wenn sie von dem Braun- und Rothharz *vollkommen gereinigt* innerlich genommen wird, nur sehr wenig auf die Färbung des Harns einwirken. Herr Cand. Schramm machte hierüber vielfache Versuche an sich selbst, indem er eine Lösung von Chrysophansäure einnahm, die er durch Digestion der Parmelia parietina mit wässerigem kohlensaurem Kali bereitet hatte. Diese Lösung hatte nahezu die Färbung der Tinctura rhei aquosa; allein sie wirkte nicht im Mindesten purgirend und der nach ihrem Genusse secernirte Harn zeigte keine oder kaum eine Spur von Färbung, auch wenn er ganz alkalisch gemacht worden war. Ebenso fielen die Erdophosphate daraus nicht röthlich gefärbt nieder. Beim Gebrauche der Tinctura rhei aquosa hingegen, in welcher neben der Chrysophansäure noch das Phaeo- und Erythroretin gelöst sind, zeigte der Harn bei ihm durchaus dieselbe Beschaffenheit, wie man sie vom ächten Rhabarberharn angibt. Leider stand mir keine ganz reine Chrysophansäure (aus Rheum oder Parmelia) im Augenblicke zu Gebot, und so mufs ich die völlige Entscheidung der Frage, ob die Chrysophansäure, ganz rein und allein eingenommen, den Harn gar nicht färbe, vor der Hand unterlassen.

Ueber einige Chromverbindungen;
von Dr. *M. Traube.*

Das unlösliche rothe schwefelsaure Chromoxyd.

Schrötter stellte diefs Salz durch Erhitzen einer Auflösung von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure mit einem Ueberschufs dieser Säure dar. Beim Erhitzen dieser Lösung schlug sich ein pfirsichblüthrothes Pulver nieder, das beim Erkalten blafsroth-grau erschien und, mit Wasser gewaschen, in 100 Thln. enthielt:

$$Cr_2\ O_3\quad 40{,}08\quad SO_3\quad 59{,}40$$

entsprechend der Formel: $Cr_2\ O_3,\ 3\ SO_3$.

Ich wiederholte die Analyse an einem Salze, das ich mit aller Vorsicht aus möglichst reinen Materialien darstellte: Ich kochte mehrmals umkrystallisirtes zweifach chromsaures Kali mit concentrirter reiner Salzsäure in einer Porcellanschale, in der ein passender Glastrichter umgestülpt war *), bis zur Reduction aller Chromsäure. Die Reduction gieng ziemlich langsam von Statten. Die grüne Flüssigkeit wurde von dem zum Theil herauskrystallisirten Chlorkalium abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak eine halbe Stunde lang gekocht, das gefällte Chromoxyd mit kochend heifsem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe keine Reaction mehr auf Chlor gab. Diefs geschah freilich erst nach einigen Wochen. — Ich stellte auch einmal das Chromoxydhydrat aus doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Zusatz von Alkohol oder Hineinleiten von schwef-

*) Die Operation liefs sich wegen des starken Stofsens der Flüssigkeit nicht gut in einem Kolben vornehmen. In ähnlichen Fällen ist überhaupt die Anwendung eines solchen Apparates sehr zu empfehlen.



liger Säure und nachheriger Fällung mit Ammoniak dar; indessen ist es mir selbst nach wochenlangem Aufgiefsen von heifsem Wasser nicht gelungen, die schwefelsauren Alkalisalze völlig fortzuwaschen, was ich mir nur dadurch zu erklären vermag, dafs das gefällte Chromoxydhydrat noch schwefelsaures Alkali, wenn auch schwach, gebunden enthält, — eine Erklärung, die um so wahrscheinlicher ist, weil das schwefelsaure Chromoxyd grofse Neigung besitzt, mit schwefelsauren Alkalien Doppelsalze zu bilden.

Das nach obiger Methode erhaltene reine Chromoxydhydrat wurde mit verdünnter reiner Schwefelsäure übergossen, in der es sich unter Mitwirkung der Wärme nach und nach auflöste. Diese Auflösung wurde filtrirt, um den während des langen Auswaschens des Chromoxyds etwa hinzugekommenen Staub zu entfernen, darauf zu gröfserer Concentration eingedampft, mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Sandbade in einer Platinschale nach und nach eingedampft, bis die über dem sich ausscheidenden pfirsichblüthrothen Pulver befindliche Schwefelsäure vollkommen entfärbt war. Rascher wird die Operation vollendet, wenn man die Mischung bis zum Kochen erhitzt; doch erfolgt dabei öfter ein so heftiges, explosionsartiges Stofsen, dafs fast der ganze Inhalt aus der Schale herausgeschleudert wird. — Das so erhaltene Salz wurde auf einem Filter ausgewaschen, bis das durchlaufende Waschwasser nicht die geringste Trübung mehr mit Chlorbarium gab.

Wir werden weiter unten sehen, dafs man dasselbe Salz erhält, wenn man zweifach chromsaures Kali in concentrirte kochende Schwefelsäure einträgt, oder Chromsäure mit Schwefelsäure erhitzt, oder eine Lösung von Chromalaun mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure eindampft, so dafs es wahrscheinlich durch Erhitzen aller chromsauren und Chromoxyd-Verbindungen entsteht.

Dagegen wird geglühtes Chromoxyd nicht, wie man ge-

wöhnlich angibt, von concentrirter Schwefelsäure gelöst, und beim Kochen um so weniger, als eben gerade dadurch das gelöste Chromoxyd in das unlösliche Salz übergeführt werden würde. Diese falsche Angabe erklärt sich wohl daraus, dafs nach dem Kochen von geglühtem Chromoxyd mit Schwefelsäure ein Theil desselben in sehr fein zertheiltem Zustande in der specifisch schweren Flüssigkeit suspendirt bleibt und derselben eine grüne Färbung ertheilt, die jedoch nach einiger Zeit, nachdem sich das Chromoxyd abgesetzt hat, völlig verschwindet.

Die nach obiger Weise dargestellte Verbindung besitzt alle von Schrötter angegebenen Eigenschaften. Sie erscheint im Tageslicht grauröthlich, im Kerzenlicht grün. Es ist bald ein körniges, bald wieder so feines Pulver, dafs es mit dem Waschwasser sehr leicht durch's Filtrum läuft und kaum ausgewaschen werden kann. In diesem feinzertheilten Zustande bleibt es Tage, ja Wochen lang in reinem Wasser suspendirt, fällt jedoch sehr bald zu Boden, wenn man dem Wasser verschiedene Salze, z. B. Salmiak, schwefelsaures Kali, lösliches schwefelsaures Chromoxyd u. s. w. zusetzt.

In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, geht jedoch bei längerem Kochen oder durch längeres Stehen mit Wasser, zum Theil in die lösliche Modification über. In Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure ist es unlöslich. Dagegen wird es zerlegt durch Kochen mit Kalilauge. Schon durch kaum sichtbares Glühen verliert es einen Theil der Säure; beim stärkeren Glühen über der Spirituslampe bleibt Chromoxyd zurück.

Das schwefelsaure Chromoxyd enthält neben Schwefelsäure und Chromoxyd noch Wasser, das von Schrötter übersehen wurde. Die Bestandtheile wurden in folgender Art ausgemittelt :

1) Das *Chromoxyd* blieb beim Glühen der Verbindung zurück. Es enthielt immer noch eine Spur von schwefelsaurem Kali, woraus hervorging, dafs das angewandte, für völlig rein

gehaltene Chromoxydhydrat noch etwas Chlorkalium enthalten hatte.

2) Die *Schwefelsäure* wurde bestimmt durch Glühen der Verbindung mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Natron-Kali.

Diefs geschah anfangs im Platintiegel, doch überzeugte mich bald die geringe Uebereinstimmung der Analysen, dafs trotz der innigsten Mengung ein Theil der Schwefelsäure beim Glühen entwich. Ich bewerkstelligte daher die Glühung in einer Verbrennungsröhre, nachdem ich vor die Mischung eine Schicht von kohlensaurem Natron gelegt hatte. Es bildete sich in diesem Falle unlösliches Chromoxyd, schwefelsaures und etwas chromsaures Natron. Um die Bildung dieses letzteren zu verhindern, wurde das Glühen manchmal in einem Kohlensäurestrom vorgenommen. Wenn diefs nicht geschah, so mufste das chromsaure Alkali durch Kochen mit Salzsäure (in einer Porcellanschale mit umgestülptem Trichter) reducirt werden. Alkohol durfte zur Reduction nicht angewendet werden, weil sich sonst Aetherschwefelsäure hätte bilden können *). Nach vollendeter Reduction wurde die Flüssigkeit von dem unlöslichen Chromoxyd abfiltrirt und mit Chlorbarium heifs gefällt.

Schrötter hat zur Bestimmung der Schwefelsäure die Verbindung mit Kalilauge gekocht. Ich habe diefs auch versucht, aber vieler mifslichen Umstände wegen diese Methode verlassen. Sobald man nämlich nur die Substanz mit Kalilauge zusammenbringt, so zieht sich ein Theil des feinen Pulvers an den Wandungen des Gefäfses in die Höhe und ist dann gar nicht mehr in die Flüssigkeit wieder hinunterzubringen, so dafs er der Zersetzung entgeht. Ferner geht die Zersetzung ziemlich langsam und zuletzt unter so starkem Stofsen vor sich, dafs man die Operation ohne Verlust kaum beenden kann.

*) S. Rose Handb. d. anal. Chemie. Bd. VI. S. 383.

3) Die *Wasser*bestimmung wurde, weil auch die Säure beim Glühen fortgieng, anfangs in der Art, wie sie in Rose's Handbuch Bd. VI S. 600 angegeben ist, d. h. durch Glühen des Salzes mit einem grofsen Ueberschufs von Bleioxyd ausgeführt. Doch stellte sich heraus, dafs das Gemenge beim Glühen nicht nur nicht an Gewicht verlor, sondern sogar zunahm, was, wie mich die geeigneten Reactionen überzeugten, von einer Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs und Bildung von chromsaurem Blei herrührte. Die Wasserbestimmung mufste daher eine directe seyn :

Man glühte die Substanz mit chromsaurem Blei und fing das Wasser in einem Chlorcalciumrohr auf.

Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate :

1) 0,5527 Grm. gaben beim Glühen im Platintiegel 0,19 Grm. Rückstand (34,36 pC.), worin 0,189 Grm. $Cr_2 O_3$ und 0,001 Grm. schwefelsaures Kali enthalten waren.

2) 0,599 Grm. gaben 0,2065 Grm. Rückstand (34,47 pC.), worin 0,2053 Grm. $Cr_2 O_3$ und 0,0012 Grm. schwefelsaures Kali enthalten waren.

3) 0,5823 Grm. gaben 0,183 Grm. Rückstand (34,37 pC.), worin 0,1815 Grm. Chromoxyd und 0,0015 Grm. schwefelsaures Kali.

4) 1,3792 Grm. gaben 2,529 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,869 Grm. Schwefelsäure, entsprechend 63,01 pC.

5) 1,4975 Grm. gaben 2,7365 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,9404 Schwefelsäure, entsprechend 62,80 pC.

6) 1,4737 Grm. gaben 2,704 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,9293 Grm. Schwefelsäure, entsprechend 63,05 pC.

7) 1,3515 Grm. gaben 2,4805 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 63,07 pC. Schwefelsäure.

8) 1,0525 Grm. gaben 1,9193 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,6585 Schwefelsäure, entsprechend 62,57 pC.

9) 0,843 Grm. gaben 0,026 Grm. Wasser, entsprechend 3,08 pC.

10) 0,727 Grm. gaben 0,024 Grm. Wasser, entsprechend 3,29 pC.

11) 0,901 Grm. gaben 0,0307 Grm. Wasser, entsprechend 3,19 pC.

Nach diesen Zahlen und nach dem neuen Atomgewichte des Chroms von Berlin berechnet sich folgende Formel:

	gefundene Mittelwerthe	Aeq.	berechnet
$Cr_2 O_3$	34,13	2	34,62
SO_3	62,90	7	63,83
HO	3,18	1	2,03
KO	0,12	„	„

$$2 (Cr_2 O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3.$$

Wie man sieht, ist der gefundene Wassergehalt bedeutender als der berechnete. Diefs erklärt sich indefs zum Theil durch das eigenthümliche Verhalten des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds gegen Wasser. Wenn nämlich das feuchte Salz getrocknet wurde, so ging es, wenn freilich auch in äufserst geringer Menge, in die lösliche Modification über, unter chemischer Bindung von etwas Wasser, das bei der zum völligen Trocknen angewandten Temperatur (140° C.) nicht entwich. Dafs in der That eine solche theilweise Umwandlung vor sich gegangen war, konnte man daran erkennen, dafs das getrocknete Salz an kaltes Wasser etwas lösliches schwefelsaures Chromoxyd abgab, während es vor dem Trocknen so ausgewaschen war, dafs in dem Waschwasser Chlorbarium nicht die geringste Trübung mehr hervorbrachte.

Ich stellte das Salz noch einige Male nach der oben näher beschriebenen Methode dar und erhielt Verbindungen, die beim Glühen einen Rückstand liefsen von 34,62 — 34,65 — 34,18

— 34,11 — 34,13 — 34,09 pC. Sie enthielten alle noch eine geringe Quantität Kali, die aber nie mehr als 0,15 pC. betrug.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf zweifach chromsaures Kali.

Erwärmt man ein Gemenge von zweifach chromsaurem Kali mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure, so entwickelt sich bei einer Temperatur zwischen 160—180° C. eine grofse Quantität Sauerstoff. Nach Beendigung derselben ist die ganze Masse zu einem Brei erstarrt, der aus einem grünen in Wasser unlöslichen Körper und einer grünen Lauge mit überschüssiger Schwefelsäure besteht. Dieser Körper enthält neben Schwefelsäure, Chromoxyd und Wasser noch Kali. Man erhält ihn aber nur schwer von constanter Zusammensetzung. Er enthält nämlich um so mehr Kali, je niedriger die Temperatur ist, bei der er dargestellt wurde und je kürzer die Einwirkung der Schwefelsäure dauerte. — Trägt man das doppelt-chromsaure Kali in Schwefelsäure ein, die bis auf 240° C. erwärmt worden ist, so erhält man eine grauröthliche Substanz, die in ihrer Farbe dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd sehr gleicht, aber noch einen Stich in's Grüne hat und viel weniger Kali enthält, als der vorhin erwähnte hellgrüne Körper.

Was die Eigenschaften dieser Substanzen betrifft, so werden sie beim Erhitzen pfirsichblüthroth und nehmen beim Erkalten ihre ursprüngliche, grüne oder röthliche Farbe wieder an. Die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften theilen sie mit dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, concentrirter oder verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure. Kochendes Wasser färben sie nach einiger Zeit grün. Nach längerem Kochen mit Schwefelsäure gehen sie alle unter Verlust ihres Kaligehaltes in das unlösliche, rothe schwefelsaure Chromoxyd über.

Mehrere Darstellungen dieser Körper wurden der Analyse unterworfen, die, was die Schwefelsäure, das Wasser und Chromoxyd betrifft, ganz nach der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde. Die Bestimmung des Kali's geschah in der Weise, dafs eine gewogene Quantität des Salzes im Platintiegel geglüht wurde, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor (zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur Zersetzung des gebildeten zweifach schwefelsauren Kali's). Der Rückstand wurde gewogen, ausgewaschen und wieder gewogen. Die Differenz ergab die Quantität des schwefelsauren Kali's.

Ich werde die analysirten Producte mit Buchstaben bezeichnen und diejenigen zuerst abhandeln, die am meisten Kali enthalten.

1) *Substanz A.* Sie wurde erhalten bei einer möglichst niederen Temperatur, wo eben die Entwicklung des Sauerstoffs begann, und bei sehr kurz dauernder Einwirkung der Schwefelsäure. Die Operation wurde unterbrochen, ehe noch alles chromsaure Kali zersetzt war. Das rein ausgewaschene Salz gab folgende analytische Resultate:

1) 0,4305 Grm. geglüht gaben 0,2297 Grm. Rückstand (53,35 pC.), worin 0,1072 Grm. Chromoxyd und 0,1225 Grm. schwefelsaures Kali.

2) 1,005 Grm. gaben 0,029 Wasser (2,88 pC.)

	berechnet	Aeq.	gefunden
Cr_2O_3	24,85	2	24,90
KO	15,26	2	15,38
HO	1,47	1	2,88
SO_3	58,42	9	56,84.

$$2\,(Cr_2O_3,\ 3\,SO_3) + HO,\ SO_3 + 2\,(KO,\ SO_3),$$

d. h. eine Verbindung des rothen unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds mit 2 Atomen schwefelsauren Kali's.

Vielleicht aber wird die Zusammensetzung dieses Körpers durch folgende Formel besser bezeichnet:

$$[2\,(Cr_2O_3,\ 3\,SO_3) + KO,\ SO_3] + KO,\ HO,\ 2\,SO_3,$$

d. h. der Körper ist eine Verbindung des rothen unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds, in dem ein Atom Schwefelsäurehydrat durch ein Atom schwefelsaures Kali ersetzt ist, mit einem Atom sauren schwefelsauren Kali's.

Wie zu ersehen, ist der ganze Kaligehalt des doppeltchromsauren Kali's in die neue Verbindung mit übergegangen, da das Verhältnifs des Chroms zum Kali in beiden Salzen dasselbe ist.

Ich versuchte diese Verbindung noch einmal darzustellen, erhielt aber statt derselben die folgenden, die schon weniger Kali enthielten :

2) *Substanz B.* 0,656 Grm. gaben blofs 0,3343 Grm. Rückstand (50,96 pC.), worin 0,1713 Grm. Chromoxyd (26,11 pC.) und 0,1630 Grm. schwefelsaures Kali (13,38 pC. Kali).

3) *Substanz C.* 0,493 Grm. gaben 0,237 Grm. Rückstand (48,07 pC.)

4) *Substanz D.* 1,0535 Grm. gaben 0,487 Grm. Rückstand (46,22 pC.), worin 0,2782 Grm. Chromoxyd (26,40 pC.) und 0,2415 Grm. schwefelsaures Kali (10,71 pC. Kali).

Ferner gaben 0,808 Grm. 0,444 Grm. Kaliumplatinchlorid, worin 0,0854 Grm. Kali (10,62 pC.).

5) *Substanz E.* Alle eben erwähnten Gemenge oder Verbindungen hatten eine grüne Farbe; die Substanz aber, die ich dadurch erhielt, dafs ich in, auf 240° C. erwärmte Schwefelsäure doppelt-chromsaures Kali eintrug, hatte eine grauröthliche, dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd ähnliche Farbe.

1) 0,497 Grm. gaben 0,1915 Grm. Rückstand (38,53 pC.), worin 0,1645 Grm. Chromoxyd (33,09 pC.) und 0,027 Grm. schwefelsaures Kali (2,94 pC. Kali).

2) 0,969 Grm. gaben 0,0285 Grm. Wasser (2,94 pC.) :

	berechnet	Aeq.	gefunden
Cr_2O_3	33,00	8	33,09
KO	2,54	1	2,94
HO	1,94	4	2,94
SO_3	62,52	29	61,03.

$$4\,(2\,Cr_2O_3,\,7\,SO_3,\,HO) + KO,\,SO_3,$$

oder wahrscheinlicher

$$7\,(2\,Cr_2O_3, 7\,SO_3, HO) + [2\,Cr_2O_3,\,7\,SO_3, HO + 2\,(KO, SO_3)],$$

d. h. ein Gemenge von einem Atom der oben analysirten Substanz A mit 7 Atomen des unlöslichen rothen schwefelsauren Chromoxydsalzes.

Wenn man eins der eben erwähnten kalihaltigen Producte mit Schwefelsäure in einer Platinschale einige Zeit kocht, oder direct zweifach chromsaures Kali in kleinen Portionen in kochende Schwefelsäure einträgt, so erhält man, wie erwähnt, das rothe unlösliche schwefelsaure Chromoxydsalz. Diese Darstellung ist ziemlich beschwerlich, weil die Schwefelsäure sehr stark stöfst. Gleichwohl mufs einige Zeit gekocht werden, ehe man ein genügend reines Präparat erhält. Auch bei sehr sorgfältiger Darstellung gelang es mir nicht, den Kaligehalt völlig zu beseitigen.

1) 0,742 Grm. des so dargestellten unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds gaben 0,256 Grm. Chromoxyd, dem ein wenig schwefelsaures Kali beigemengt war.

2) 1,108 Grm. gaben 2,0325 Grm. schwefelsauren Baryt (63,04 pC. Schwefelsäure):

Cr_2O_3	34,57
SO_3	63,04
HO	2,39.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chromalaun.

Hartwig *) beschrieb ein Salz, das er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromalaun erhielt, indem er eine Lösung

*) Pogg. Ann. Bd. 56. S. 95—100.

desselben bis zur Syrupdicke eindampfte und nach dem Zusatz von Vitriolöl bis zu 200° C. erwärmte. Auf diese Weise erhielt er ein hellgrünes Pulver, dessen Analyse zu der Formel des wasserfreien Chromalauns $KO, SO_3 + Cr_2 O_3, 3 SO_3$ führte.

Hertwig hat indefs blofs 2 Bestandtheile dieser Verbindung, die Schwefelsäure und das Chromoxyd, und zwar nach einer Methode bestimmt, über deren Schwierigkeiten ich bereits oben sprach, nämlich durch Kochen mit Kalilauge. — Hertwig gibt aufserdem an, dafs durch Erhitzen des Chromalauns auf eine Temperatur zwischen 300—400° C. ebenfalls wasserfreier Chromalaun entsteht, der sich jedoch von jenem, unter Zusatz von Schwefelsäure erhaltenen, dadurch unterscheidet, dafs er an kochendes Wasser alles schwefelsaure Kali abgibt, während jener völlig unverändert bleibt. Schon dieses so verschiedene Verhalten zweier gleich zusammengesetzter Verbindungen hätte zu einer genaueren Analyse dieser Producte auffordern sollen.

Um den wasserfreien Chromalaun darzustellen, behandelte ich einen Theil Chromalaun auf die von Hertwig angegebene Weise mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure; ich erhielt nur, wie weiter unten zu ersehen, unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Da ich auf diese Weise das Hertwig'sche Salz nicht erhielt, änderte ich das Verfahren insoweit ab, dafs ich zur syrupdicken Auflösung des Chromalauns nur sehr wenig Schwefelsäure hinzufügte. So erhielt ich ein unlösliches grünes Pulver mit allen von Hertwig angegebenen Eigenschaften.

1) 0,5583 Grm. des mit kaltem Wasser ausgewaschenen Salzes gaben nach dem Glühen 0,2993 Grm. Rückstand (53,60 pC.), worin 0,1365 Grm. Chromoxyd und 0,1628 Grm. schwefelsaures Kali.

2) 1,0493 Grm. gaben 1,842 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,5985 Grm. Schwefelsäure.

3) 0,9523 Grm. gaben 1,575 Grm. schwefelsauren Baryt, worin 0,5413 Grm. Schwefelsäure.

4) 0,8903 Grm. gaben 0,027 Grm. Wasser:

Cr_2O_3	24,48
KO	15,74
HO	3,03
SO_3	57,04.

Diese Verbindung ist dieselbe, die wir bereits oben kennen gelernt haben als das zuerst angeführte Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf doppelt-chromsaures Kali, dessen Formel:

$$2\ (Cr_2\ O_3,\ 7\ KO_3,\ HO)\ +\ 2\ (KO,\ SO_3).$$

Dampft man eine Lösung von Chromalaun mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure ein, so erhält man, wie bereits erwähnt, das unlösliche saure schwefelsaure Chromoxyd.

0,4935 Grm. des so dargestellten röthlichen unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds gaben beim Glühen 0,171 Chromoxyd (34,65 pC.).

Es bilden sich demnach aus dem Chromalaun bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure dieselben Producte, wie aus dem zweifach chromsauren Kali. Indefs ist die Art und Weise, wie sich diese Producte bilden, verschieden. Bei dem Chromalaun kommt es auf die *Quantität* der einwirkenden Schwefelsäure an, bei dem zweifach chromsauren Kali auf die *Temperatur*, bei der die Substanzen auf einander einwirken.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das röthliche unlösliche schwefelsaure Chromoxyd.

Glüht man das schwefelsaure Chromoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich unter Entwicklung von Schwefel, schwefliger Säure und Wasser Schwefelchrom, ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff unter Feuererscheinung zu Chromoxyd verbrennt.

0,624 Grm. schwefelsaures Chromoxyd gaben 0,2805 Grm. (44,95 pC.) Schwefelchrom. In 0,624 Grm. des angewandten Salzes sind 0,1473 Chrom enthalten, eine Quantität, welche in das gebildete Schwefelchrom übergegangen ist, das im Uebrigen nur Schwefel enthielt:

	gefunden	Aeq.	berechnet
Cr	52,53	2	52,26
S	47,47	3	47,74.

Einwirkung des Wasserstoffs auf das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd.

Schrötter sagt *): »Erhitzt man das schwefelsaure Chromoxyd in einem Strome Wasserstoffgas bis zum schwachen Glühen, so erhält man, während Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel entweichen, Chromoxyd. Es verhält sich also das schwefelsaure Chromoxyd bei seiner Erwärmung sowohl für sich, als in Wasserstoffgas, wie die schwefelsaure Thonerde.«

Dagegen findet sich in den Comptes rendus **) eine Notiz von E. Kopp über die Producte der Einwirkung des Wasserstoffs auf schwefelsaures Chromoxyd. Das dazu angewandte schwefelsaure Chromoxyd stellte er dar durch Eintragen von zweifach chromsaurem Kali in concentrirte, bis fast zum Kochen erhitzte Schwefelsäure. Er erhielt ein *grünes,* sehr feines Pulver. Bei Einwirkung des Wasserstoffs nahe bei Rothglühhitze erhielt er unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure ein braunschwarzes Pulver, einen der energischsten Pyrophore von der Zusammensetzung $Cr_4 S_3$, der beim Erhitzen in Sauerstoff vollständig zu Chromoxyd verbrannte. Durch Steigerung der Hitze im Wasserstoffstrome gelangte er zur Verbindung $Cr_2 S$ unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 53. S. 518 34.

**) Tom. 18. p. 1156—58. 1844.

In Betreff der Verbindung Cr_4 S_3 sagt E. Kopp:

Une expérience très-simple confirme cette composition: en équilibrant sur la balance un tube scellé contenant ce composé, et en brisant ensuite les extrémités pour faire tomber Cr_4 S_3 et produire son inflammation, on trouve après l'oxydation, que l'équilibre n'a pas été sensiblement dérangé. En effet, Cr_4 S_3 se change, par l'oxydation, en Cr_4 O_6, en degageant 3 SO_2; mais les S_3 perdus pèsent à peu près autant que les O_6 acquis.

Kopp sagt ferner, dafs er sich auch durch eine directe Analyse davon überzeugt habe, jener schwefelhaltige Körper enthalte nur Chrom und Schwefel. Indefs sind weder die Methode, nach der die Analyse gemacht wurde, noch auch die gefundenen Zahlen näher angegeben, was hier um so nothwendiger war, als es einen weit schärferen Beweis für die angegebene Zusammensetzung jenes Körpers geliefert hätte, als alle anderen mitgetheilten Analysen und Experimente. Denn was zuvörderst jenen mit des Verfassers eigenen Worten angeführten Versuch betrifft, so läfst er noch eine andere Deutung zu. Gesetzten Falls nämlich der Pyrophor war nach der Formel: Cr_2 SO = CrS + CrO zusammengesetzt, so wurde bei seiner Verbrennung zu Chromoxyd sein Gewicht auch nicht verändert, weil ein Aequivalent Schwefel ebensoviel wiegt, als 2 Atome Sauerstoff. Cr_2 SO ist dem Gewichte nach gleich Cr_2 O_3. Die Formel: CrS + CrO war überdiefs den bisherigen chemischen Erfahrungen entsprechender, als die Formel: Cr_4 S_3.

Doch abgesehen davon — Kopp hat seine Versuche überhaupt nicht mit einem genügend reinen Präparat angestellt. Er gibt nämlich an, sein schwefelsaures Chromoxyd sey ein *grünes* Pulver gewesen, während Schrötter ausdrücklich *Grauroth* als die Farbe desselben bezeichnet. Nun wissen wir aus dem Vorigen, dafs man durch Eintragen von zweifach chromsaurem Kali in heifse concentrirte Schwefelsäure *grüne* Körper erhält, die Kali enthalten, und um so mehr davon enthalten, je gröfser

der beim Glühen aus ihnen erhaltene Rückstand ist. Das reine schwefelsaure Chromoxyd hinterläfst beim Glühen 34,46 pC. Wir haben oben die Analyse eines Productes (Substanz E) gegeben, das 38,53 pC. Glührückstand gab, wovon 5,44 pC. schwefelsaures Kali waren. Da nun der Rückstand des von Kopp angewandten Salzes noch 1,4 pC. mehr (39,99 pC.) betrug, so enthielt sein Salz mehr, als 7 pC. schwefelsaures Kali!

Das Verhalten des schwefelsauren Chromoxyds wurde defshalb einer neuen Prüfung unterworfen. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

Eine gewogene Quantität des röthlichen schwefelsauren Chromoxyds wurde in einer Kugelröhre in einem Strome ganz trockenen Wasserstoffgases erhitzt. (Die Kugelröhre wurde immer mit Wasserstoff gefüllt gewogen). Zuletzt wurde die Hitze gesteigert. Unter Entwicklung von Wasser, Schwefel, schwefliger Säure, zuletzt von Schwefelwasserstoffgas (was darauf hindeutet, dafs das Schwefelchrom durch Wasserstoffgas in analoger Weise verändert wird, wie das Chromsesquichlorür), ging das Salz in eine schwarze, schwefelhaltige Substanz über, in der man bei genauerer Beobachtung einzelne grüne Punkte von Chromoxyd wahrnahm. Weil dieses Pulver so pyrophorisch war, dafs es bei Zutritt der Luft zum Theil (nie völlig) zu Chromoxyd verbrannte unter bedeutender Wärmeentwicklung, so wurde nach beendeter Operation die Kugel unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln rasch mit 2 gut schliefsenden, lufttrockenen, vorhergewogenen Korken verschlossen und so auf die Wage gebracht. Der Verlust betrug nie mehr als 64,85 pC., selbst wenn das (freilich leicht schmelzbare) Glas bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Zuletzt verband man zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Körpers die Kugelröhre mit einem Chlorentwicklungsapparat. Man liefs das Chlor bei Rothglühhitze einwirken. Es sublimirte Chromchlorid in den oberen Theil der Kugel und trennte sich auf diese Weise von dem bereits präexistirenden

Chromoxyd. Den Chlorschwefel fing man in einem Gefäfse auf, das mit schwefelsäurefreier, mit Chlor gesättigter Kalilauge halb gefüllt war. Der Chlorschwefel verwandelte sich in kurzer Zeit völlig in Schwefelsäure. Nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure und Erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs setzte man Chlorbarium zu. Durch Schmelzen des Rückstandes in der Kugelröhre mit Salpeter und kohlensaurem Natron und durch die geeigneten Reactionen wurde die Ueberzeugung gewonnen, dafs aller Schwefel als Chlorschwefel abdestillirt war.

1) 0,797 Grm. des grauröthlichen schwefelsauren Chromoxyds gaben, in Wasserstoff geglüht, 0,287 Grm. (36,01 pC.) eines braunschwarzen Pulvers. Diese 0,287 Grm. gaben 0,289 Grm. schwefelsauren Baryt, enthaltend 0,0397 Grm. Schwefel.

Da ferner in 100 Theilen des angewandten schwefelsauren Chromoxyds 23,614 Grm. Chrom enthalten waren, so ist in den 0,797 Grm. dieses Salzes und in den 0,287 Grm. des daraus erhaltenen Productes 0,1882 Grm. Chrom vorhanden.

	gefunden	Aeq.	berechnet
Cr	65,57	3	66,33
S	13,84	1	13,46
O	20,59	3	20,21.

2) 0,736 Grm. schwefelsaures Chromoxyd gaben, in Wasserstoff geglüht, 0,2635 Grm. Rückstand (35,80 pC.). Dieser Rückstand gab 0,2715 Grm. schwefelsauren Baryt, enthaltend 0,037 Schwefel.

In 0,736 Grm. schwefelsauren Chromoxyds sind ferner 0,1737 Grm. Chrom.

	gefunden	Aeq.	berechnet
Cr	65,92	3	66,32
S	14,04	1	13,48
O	20,03	3	20,20.

3) 0,734 Grm. schwefelsauren Chromoxyds gaben 0,258 Grm. jenes braunschwarzen Pulvers (35,15 pC.). Dieser Rück-

stand gab 0,1722 Grm. schwefelsauren Baryt (0,0236 Grm. Schwefel).

In 0,734 Grm. schwefelsauren Chromoxyds sind enthalten 0,1733 Grm. Chrom.

	gefunden	Aequivalenten-Verhältnifs
Cr	67,17	4,472
S	9,15	1
O	23,68	5,178.

Aus diesen Analysen ergibt sich Folgendes :

1) Der Rückstand beim Erhitzen in Wasserstoff ist ein wenig gröfser, als die Quantität des Chromoxyds, die beim Glühen des schwefelsauren Salzes an der Luft zurückbleibt und kann durch stärkeres Glühen dann nicht mehr vermindert werden.

2) Das Product hat keine constante Zusammensetzung. Nach den ersten 2 Analysen ist der durch Glühen in Wasserstoff erhaltene schwefelhaltige Körper ein Gemenge von 1 Atom Chromsulfür (CrS) und 1 At. Chromoxyd $CrS + Cr_2 O_3 = Cr_3 SO_4$. In der dritten Analyse ist das Aequivalenten-Verhältnifs des Chroms, Schwefels und Sauerstoffs, wie 4,472 : 1 : 5,178. Nehmen wir hier ein Atom Chromsulfür (CrS) an, so verhält sich das übrig bleibende Chrom zum Sauerstoff, wie 2 : 2,98. wie 2 : 3. Es geht also auch aus dieser Analyse hervor, dafs wir es mit einem Gemenge von Chromsulfür mit Chromoxyd zu thun haben. Eine niedere Schwefelungsstufe als CrS ist in dem Körper, den wir beim Glühen des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds in Wasserstoff erhalten, durchaus nicht vorhanden.

Verhalten der trockenen Chromsäure gegen schwefligsaures Gas.

Dieser Versuch wurde hauptsächlich in der Absicht angestellt, ein wasserfreies, neutrales schwefelsaures Chromoxyd zu erzielen.

3 Grm. reiner Chromsäure wurden in einer Kugelröhre (deren beide Röhren-Enden unter einem stumpfen Winkel gegen

die Kugel geneigt waren, um diese in ein Oelbad tauchen zu können) unter Hindurchleiten eines trockenen Luftstroms bei einer Temperatur von 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Ueber die so getrocknete Substanz wurde ein langsamer Strom schwefliger Säure geleitet, die durch Schwefelsäure und eine lange Schicht Chlorcalcium getrocknet wurde. Das andere Ende der Kugelröhre war ebenfalls an ein Chlorcalciumrohr befestigt, um die atmosphärische Luft, die beim zufälligen Aufhören oder Schwächerwerden des Gasstromes in die Kugelröhre eintreten konnte, vollkommen zu trocknen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte die schweflige Säure gar nicht auf die Chromsäure ein, auch nicht bei 100° C. Die Temperatur wurde daher im Oelbade bis auf 180° C. gesteigert (eine Hitze, bei der die Chromsäure sich durchaus noch nicht zersetzt). Jetzt wurde die Chromsäure verändert, aber nur äufserst langsam, indem die Krystalle nach und nach in einen schwarzen, glanzlosen Körper verwandelt wurden. Die Operation wurde 4 Tage lang fortgesetzt.

Beim Uebergiefsen des Inhalts der Kugelröhre mit Wasser, fand sich der gröfste Theil der Chromsäure noch unzersetzt. Ein Theil hatte sich in einen schwarzen Körper verwandelt, dessen Menge nach dem Auswaschen kaum 0,5 Grm. betrug. Seinen Eigenschaften nach verhielt er sich ganz, wie das weiter unten näher beschriebene chromsaure Chromoxyd, das bei der Zersetzung der Chromsäure durch erhöhte Temperatur entsteht. Er enthielt jedoch auch Schwefelsäure. Der Körper wurde analysirt.

1) 0,1813 Grm. gaben 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt (0,0199 Grm. Schwefelsäure).

2) 0,257 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,1922 Grm. Chromoxyd.

Cr_2O_3	74,79
O	14,24
SO_3	10,97.

In Betracht der im Verhältnifs zur langen Dauer der Operation so geringen Quantität der gebildeten Schwefelsäure, und in Betracht der Leichtigkeit, mit der Chromsäure in Gegenwart von Wasser die schweflige Säure in Schwefelsäure überführt, läfst sich aus der obigen Analyse kein anderer Schlufs ziehen, als dafs die trockene Chromsäure durch schweflige Säure nicht in schwefelsaures Chromoxyd verwandelt wird und die Bildung der in jenem schwarzen Körper vorhandenen Schwefelsäure wohl nur von einer sehr geringen Quantität hinzugekommenen Wassers herrühren mag. Wie gering diese Quantität nur zu seyn brauchte, läfst sich durch folgende Rechnung leicht darthun:

In 181 Milligr. des schwarzen Körpers waren 20 Milligr. Schwefelsäure enthalten, mithin in der ganzen, ungefähr 500 Milligr. betragenden Masse dieses Körpers 55 Milligr. Schwefelsäure. Nun wissen wir aber, dafs in dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd auf 3 Milligr. Wasser 63 Milligr. Schwefelsäure kommen. Demnach waren zur Bildung jener 55 Milligr. Schwefelsäure kaum 3 Milligr. Wasser nöthig — eine Quantität, die in der That auch bei einer noch so sorgfältig geleiteten Operation (wenn man die lange Dauer derselben berücksichtigt) zu der Chromsäure hinzutreten konnte.

Demnach erleidet die Chromsäure im trockenen Zustande durch schweflige Säure keine andere Veränderung, als dafs sie bei erhöhter Temperatur sehr langsam zu chromsaurem Chromoxyd reducirt wird unter Bildung von wasserfreier Schwefelsäure. Die Bildung dieser Säure suchte ich direct nachzuweisen, indem ich das über die erhitzte Chromsäure streichende Gas von Zeit zu Zeit ¼ Stunde lang durch ausgekochtes Wasser hindurchgehen liefs. Nach Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium erhielt ich eine schwache Trübung, die aber zum Theil auch von

schwefliger Säure herrühren konnte, die sich im Wasser auf Kosten der, sehr schwer völlig auszutreibenden Luft oxydirt hatte.

Auch doppelt-chromsaures Kali gibt mit trockener schwefliger Säure jenes chromsaure Chromoxyd, aber erst bei einer viel höheren Temperatur (ungefähr beim Zersetzungspuncte des Leinöls).

Die eigenthümliche Zusammensetzung des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds, als des sauren Salzes einer Base von dem Typus R_2O_3, machte es wünschenswerth, zu untersuchen, ob nicht analoge Salze auch mit Eisenoxyd und Thonerde dargestellt werden könnten.

Zu diesem Zwecke wurde reines schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit gekocht. Nach beendigter Operation wurden die auf dem Boden der Schale befindlichen Salze von der darüber stehenden Schwefelsäure befreit, mit Alkohol gewaschen und, bei 200° getrocknet, der Analyse unterwerfen.

0,389 Grm. so behandelten schwefelsauren Eisenoxyds verloren beim Glühen 0,2335 Grm.

	gefunden	Aeq.	berechnet
Fe_2O_3	39,98	1	40,00
SO_3	60,02	3	60,00.

0,9423 Grm. auf obige Weise behandelter schwefelsaurer Thonerde verloren beim Glühen 0,6565 Grm.

	gefunden	Aeq.	berechnet
Al_2O_3	30,33	1	29,93
SO_3	69,67	3	70,07.

Es ergibt sich daraus, dafs unter den zur Bildung saurer Salze günstigsten Bedingungen kein saures schwefelsaures Eisenoxyd, keine saure schwefelsaure Thonerde gebildet werden.

Wasserfreies chromsaures Chromoxyd.

Die Chromsäure schmilzt bekanntlich bei erhöhter Temperatur (zwischen 180—190°). Selbst bis auf 250° erhitzt, bleibt

sie unzersetzt. Geht die Temperatur etwas darüber hinaus, so zerfällt sie in Sauerstoff und einen schwarzen Körper, der eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd ist.

18 Grm. reiner Chromsäure in einem Porcellantiegel im Luftbade bis zur Zersetzung erhitzt, gaben einen schwarzen festen Klumpen von der Form des Tiegels. Dieser Klumpen wurde fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht, um die noch unzersetzte Chromsäure zu entfernen. Das Waschwasser lief indessen nach tagelangem Waschen noch immer (wenn auch schwach) gelb gefärbt hindurch. Es konnte demnach der Fall seyn, dafs der Körper auch seine chemisch gebundene Chromsäure an das Wasser abgab, oder sich in demselben langsam unverändert auflöste.

Um diefs zu entscheiden, wurde eine Portion des Körpers, die wir a nennen wollen, analysirt (siehe weiter unten Analyse 1). Der übrige Theil wurde mit Wasser 4 Stunden lang gekocht, wobei dasselbe sich tief dunkelbraun färbte, und darauf gewaschen. Das Waschwasser lief auch nach langer Zeit schwach gelblich gefärbt hindurch. Auch von dem so behandelten Körper, den wir b nennen wollen, wurde eine Analyse gemacht (siehe Analyse 2).

1) 0,9845 Grm. des Körpers a hinterliefsen nach dem Glühen 0,873 Grm. Chromoxyd.

	gefunden	Aeq.	berechnet
Cr	58,36	5	57,78
O	41,64	12	42,22.

2) 0,55 Grm. des Körpers b hinterliefsen nach dem Glühen 0,4685 Grm. Chromoxyd.

$$Cr = 58,47$$
$$O = 41,53.$$

Daraus ergibt sich, dafs dieser Körper ein neutrales chromsaures Salz des Chromoxyds ist und durch Wasser zwar in seiner Zusammensetzung durchaus nicht verändert, aber von der

unlöslichen Modification in die lösliche übergeführt wird, namentlich beim Kochen.

Dieselbe Verbindung wurde noch zweimal ganz nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt.

Die eine Darstellung gab folgende analytische Resultate:

1) 0,803 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,6745 Grm. Chromoxyd.

2) 0,356 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,299 Grm. Chromoxyd.

$$Cr = 57,66$$
$$O = 42,34.$$

Die andere Darstellung gab folgende Resultate:

0,298 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,2515 Grm. Chromoxyd.

$$Cr = 57,93$$
$$O = 42,07.$$

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht demnach der Formel: $Cr_2\ O_3,\ 3\ Cr\ O_3$.

Die Eigenschaften desselben ergeben sich zum Theil aus dem Vorigen. Vom Wasser, namentlich von kochendem, wird er nach und nach in die lösliche Modification übergeführt. Salzsäure löst ihn beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor zu Chromchlorid; Salpetersäure löst ihn nur sehr langsam. Von verdünnter Schwefelsäure wird er in lösliches schwefelsaures Chromoxyd und Chromsäure, aber nur allmählig, von concentrirter Schwefelsäure dagegen bei *gelindem* Erwärmen leicht in Chromsäure und *unlösliches* schwefelsaures Chromoxyd verwandelt. Durch Kali wird er leicht zerlegt; schwer durch Ammoniak. Dieses letztere scheint direct nur durch seinen Wassergehalt zu wirken.

Wasserhaltiges chromsaures Chromoxyd.

Wird ein Tropfen verdünnter wässeriger Chromsäure auf einer Glasplatte der Luft ausgesetzt, so trocknet er zu einem

braunen, im Wasser unlöslichen Fleck ein, der dem Glase stark anhaftet. Die Chromsäure hat sich vermöge der in der Luft enthaltenen organischen Stoffe in chromsaures Chromoxyd verwandelt.

Denselben Körper stellte ich mir durch Reduction wässeriger Chromsäure vermittelst Alkohol dar. Läfst man eine mäfsig concentrirte Lösung von Chromsäure in der Kälte mit einem Ueberschufs von Alkohol stehen, so gerinnt sie zu einer schwarzbraunen Gallerte, die eine grofse Menge Wasser mechanisch eingeschlossen enthält. Am schnellsten erhält man diesen Körper, wenn man eine verdünnte wässerige Chromsäure mit einem Ueberschufs von Alkohol versetzt und, nachdem die Aldehydentwicklung aufgehört, erwärmt. Nach kurzer Zeit ist die Reduction der Chromsäure vollständig vor sich gegangen. Ein Theil des gebildeten chromsauren Chromoxyds senkt sich sogleich zu Boden, ein anderer Theil bleibt wochenlang in der darüber stehenden Flüssigkeit suspendirt. Der Niederschlag wurde in einer Schale mit Wasser gekocht, bis reiner Essigsäure-Geruch hervortrat, dann mit Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol geschüttelt, bis er an beide nichts mehr abgab. Das so gereinigte Präparat ging beim Trocknen in eine spröde, rissige Masse über. Es wurde fein gepulvert und hatte dann ein graubraunes Ansehen.

Nicht getrocknet löste es sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure. Aus diesen Auflösungen wurde durch Ammoniak Chromoxydhydrat niedergeschlagen. Von Kali wurde es leicht aufgelöst. Auf die getrocknete Substanz wirkten die Reagentien, namentlich die Salpetersäure schwieriger ein. — Geglüht zeigte es die dem Chromoxyd eigenthümliche Feuererscheinung. — (Durch Reduction der wässerigen Chromsäure vermittelst schwefliger Säure erhält man diesen Körper nicht. Die Chromsäure geht vollständig in schwefelsaures Chromoxyd über).

Die Eigenschaften dieses chromsauren Chromoxyds stimmten so sehr mit den Eigenschaften jener Verbindung überein, die Rammelsberg durch Vermischen der Lösungen von neutralem chromsaurem Kali und Chromalaun erhalten hatte *), dafs die Vermuthung der Identität beider Körper nahe lag.

Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

1) 0,598 Grm. bei 200° getrockneter Substanz in einem Röhrchen mit Chlorcalciumvorlage geglüht, gaben 0,5200 Grm. Chromoxyd und 0,039 Grm. Wasser.

2) 0,602 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0,5255 Grm. Chromoxyd und 0,0365 Grm. Wasser.

Nach Abzug des Wassers sind in 100 Thln. :

	gefunden			
	I.	II.	Aeq.	berechnet
Cr	63,86	63,79	8	63,65
O	36,14	36,21	15	36,35

$3\ Cr_2\ O_3,\ 2\ CrO_3.$

Die hauptsächlichsten in vorstehender Abhandlung enthaltenen Thatsachen sind folgende :

1) Das unlösliche, röthliche schwefelsaure Chromoxyd hat nicht die Formel : $Cr_2\ O_3,\ 3\ SO_3$. Es ist ein saures Salz nach der Formel : $2\ (Cr_2\ O_3,\ 3\ SO_3) + HO,\ SO_3$ zusammengesetzt. Seine Entstehung durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Chromoxydhydrat, Chromalaun und chromsauren Kali ist nachgewiesen, so dafs es wahrscheinlich aus allen chromoxyd- und chromsauren Salzen bei gleicher Behandlung entsteht. Dagegen erhält man es nicht durch Kochen von *geglühtem* Chromoxyd mit Schwefelsäure.

2) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf doppelt-chromsaures Kali entstehen Verbindungen, die aus Schwe-

---

*) Pogg. Ann. Bd. 58. S. 274.

felsäure, Chromoxyd, Kali und Wasser bestehen, und um so weniger Kali enthalten, je näher die Temperatur der Schwefelsäure bei der Darstellung dem Siedpuncte war. Das Product, das am meisten Kali enthält, ist nach der Formel: $2 (Cr_2 O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3 + 2 (KO, SO_3)$, oder vielleicht richtiger nach der Formel: $[2 (Cr_2 O_3, 3 SO_3) + KO, SO_3] + KO, HO, 2 SO_3$ zusammengesetzt. Die weniger kalihaltenden Producte sind als Gemenge dieses Körpers mit dem unlöslichen röthlichen schwefelsauren Chromoxyd zu betrachten.

Dieselben Producte erhält man durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chromalaun-Lösung. Wasserfreier Chromalaun entsteht auf diese Weise nicht, im Widerspruche mit einer Angabe von Hertwig.

3) Durch Glühen des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds in Schwefelwasserstoff erhält man Schwefelchrom von der Zusammensetzung: $Cr_2 S_3$.

4) Die von E. Kopp beschriebenen Verbindungen des Chroms mit Schwefel von der Zusammensetzung: $Cr_4 S_3$ und $Cr_2 S$ sind nicht vorhanden. Dagegen ist die Existenz eines Chromsulfürs ($Cr S$) in dem Körper nachgewiesen, den man durch Glühen des schwefelsauren Chromoxyds in Wasserstoff erhält.

5) Wasserfreie trockene Chromsäure wird durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° nicht verändert; bei 180° wird sie zu chromsaurem Chromoxyd reducirt.

6) Eine dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd analoge schwefelsaure Verbindung konnte mit Eisenoxyd und Thonerde nicht erhalten werden.

7) Chromsäure über 250° hinaus erhitzt, zerfällt in Sauerstoff und einen schwarzen Körper, der neutrales chromsaures Chromoxyd ($Cr_2 O_3, 3 CrO_3$) ist.

8) Durch Reduction der Chromsäure vermittelst Alkohol entsteht ein wasserhaltiges chromsaures Chromoxyd, identisch

mit jenem, welches Rammelsberg durch Vermischen der Lösungen von neutralem chromsaurem Kali und Chromalaun erhielt und dessen Formel :

$$3\ Cr_2\ O_3,\ 2\ CrO_3 + 9\ HO \text{ ist.}$$

Neue Analyse der Hühnerblutasche;

von *W. Henneberg.*

Eine im 61sten Bande der Annalen der Chem. u. Pharm. (S. 258 ff.) von mir publicirte Analyse der Hühnerblutasche ist durch die Ungenauigkeit in der Mittheilung der angewandten analytischen Methoden und mannigfache Druckfehler geradezu unverständlich geworden. Dazu haben sich in die Zahlen, welche die Werthe für die Quantität der Phosphorsäure geben, offenbare Unrichtigkeiten eingeschoben, die selbst aus den Originalzahlen in meinem Journal nicht verbessert werden konnten. Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlafste eine Wiederholung der Arbeit, deren Resultate in dem Folgenden dargelegt sind.

Die Schwierigkeit, durch die Analyse der Asche zu der wahren Erkenntnifs von der Zusammensetzung der unorganischen Theile eines organischen Körpers zu gelangen, hat in der letzten Zeit den Scharfsinn vieler Chemiker in Anspruch genommen. Wie allgemein anerkannt, bietet das Blut in dieser Beziehung den gröfsten Anstofs, theils wegen der leicht schmelzbaren und in Berührung mit Kohle zersetzbaren phosphorsauren Alkalien, theils wegen des bedeutenden Gehalts an Chlormetallen, die sich im Luftstrome mit der gröfsten Leichtigkeit verflüchtigen. Das Ausziehen des verkohlten Blutes mit Wasser und darauf folgendes Einäschern würde gewifs unter allen vorgeschlagenen Methoden den Vorzug verdienen, wenn nicht die Natur der Blut-

kohle den Zweck der Arbeit, die möglichst vollständige Entfernung der löslichen Salze, so sehr erschwerte. Man wird für jetzt noch immer das vollständige Einäschern vorziehen und bei aufmerksamer Leitung der Operation sich versichert halten dürfen, dafs die Aschen den unorganischen Bestandtheilen wirklich entsprechen. Die mitzutheilenden Zahlen gegen die früher von mir gefundenen scheinen diefs zu bestätigen; so wurde z. B. der Gehalt an Chlorverbindungen diefsmal noch höher gefunden als früher, wo ich zu diesen Bestimmungen Auslaugen der Kohle mit verdünnter Salpetersäure angewandt hatte. Ein hessischer Tiegel, horizontal in die seitliche Oeffnung eines Kohlenofens mit gut zu regulirendem Luftzuge eingemauert, diente als Muffel. Das eingetrocknete Blut wurde verkohlt und, ohne es zu zerdrücken, bei der schwächsten Rothglühhitze in der Muffel weiter behandelt. Der hessische Tiegel war zur Verhinderung eines starken Luftstromes fast geschlossen. Nach 4—5 Stunden gleichmäfsigen Feuerns erhielt ich eine vollkommen weifse, äufserst leichte Asche, so leicht, dafs sie von dem leisesten Luftstrome fortgeführt wurde.

1,911 Grm. dieser Asche wurden längere Zeit mit Wasser in der Wärme digerirt, bis die fein aufgeschlemmten Theile sich vollständig abgesetzt hatten. Der Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis die letzten Spuren von Chlor entfernt waren; selbst bei diesem Puncte gab das Aussüfswasser noch einen bedeutenden Rückstand auf dem Platinmesser. Das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat wurde zur Bestimmung des Chlors mit Silberlösung versetzt; das Gewicht des auf einem Filter gesammelten Chlorsilbers betrug 1,843 Grm., entsprechend 0,4556 Grm. Chlor. Der in Wasser unlösliche und schwerlösliche Theil der Blutasche wurde mit Salzsäure zur Trockene abgedampft und der hier bleibende Rückstand nach der Digestion mit Salzsäure auf einem gewogenen Filter gesammelt, wog bei 100° getrocknet 0,060 Grm. Er

enthielt neben Kohle und Sand in Alkalien lösliche Kieselerde. Die filtrirte Lösung wurde mit der durch Salzsäure von überschüssigem Silber befreiten wässerigen Lösung vereinigt. Nachdem diese vereinigten Flüssigkeiten in einem Kolben kochend eingeengt waren, übersättigte man sie mit Ammoniak. Der entstandene Niederschlag von phosphorsaurem Eisen, Kalk und Magnesia wurde nach bekannten Methoden weiter behandelt. Das in Essigsäure unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd ($2 Fe_2 O_3$, $3 PO_5$) wurde zu 0,173 Grm., der kohlensaure Kalk, durch oxalsaures Ammoniak gefällt, zu 0,035 Grm. gefunden; an pyrophosphorsaurer Magnesia, aus dem Filtrat von oxalsaurem Kalk durch Ammoniak präcipitirt, resultirte 0,012 Grm.

Die von den phosphorsauren unlöslichen Verbindungen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt jetzt neben den Alkalien noch Phosphorsäure und Schwefelsäure. Beide Säuren gemeinschaftlich entfernte man durch Chlorbarium und erhielt einen gemengten Niederschlag von 1,246 Grm. Gewicht. Hiervon waren nach der Digestion mit Salzsäure 0,066 Grm. schwefelsaurer Baryt ungelöst geblieben; die salzsaure Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, gab ferner 1,2315 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,809 BaO. Die Phosphorsäure ergibt sich demnach als die Differenz 1,246 — 0,066 — 0,809 d. i. 0,371 Grm. Die Gesammtmenge der Chloralkalien aus dem durch kohlensaures Ammoniak vom überschüssigen Baryt befreiten Filtrate betrug 1,621 Grm. Von dem gemischten Salze wurden 0,8965 Grm. zur Bestimmung von Kali und Natron verwandt; die erhaltene Menge von Chlorplatin-Chlorkalium 0,998 Grm. entspricht 0,3049 Grm. Chlorkalium. Demnach sind in 1,621 Grm. enthalten 1,07 Chlornatrium auf 0,551 Chlorkalium, oder Kali zu Natron wie 1 : 1,63.

Die mitgetheilten Zahlen geben folgende Zusammensetzung der Asche :

			nach Abzug von Kohle
Chlorkalium	28,83	Chlorkalium	29,14
Chlornatrium	16,69	Chlornatrium	16,87
Natron }	20,82	Natron	21,04
Phosphorsäure }	19,41	Phosphorsäure an Alkalien gebunden	19,63
Eisenoxyd }	3,85	Schwefelsäure	1,19
Phosphorsäure }	5,20	Eisenoxyd	3,89
Kalk }	1,02	Kalk	1,03
Phosphorsäure berechnet als 2 CaO, PO_5 }	1,31	Magnesia	0,22
Magnesia }	0,22	Phosphorsäure an Erden und Metalloxyde gebunden	6,99
Phosphorsäure }	0,40		
Schwefelsäure	1,18		
Kohle	3,13		100,00.
	102,06.		

Bei wiederholten Versuchen konnte nie ein Aufbrausen der Asche mit Säuren wahrgenommen werden; die Alkalien sind demnach allein an Phosphorsäure gebunden. Die Reactionen des Wasserauszuges deuten darauf hin, dafs die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure in der Asche vorkommt; der Silberniederschlag war vollkommen weifs. Berechnet man aber das Verhältnifs von Phosphorsäure zu Alkali aus den Zahlen 21,04 und 19,63, so findet man (nach Abzug von Schwefelsäure) das Atomverhältnifs $PO_5 : NaO = 1 : 2{,}4$. Auf 3 At. pyrophosphorsaures Natron 3 (PO_5, 2 NaO) würde die Asche hiernach 2 At. phosphorsaures 2 (PO_5, 3 NaO) enthalten. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Farbe des Silberniederschlags und dem gefundenen Verhältnifs von Phosphorsäure zu Natron erklärt sich leicht dadurch, dafs das phosphorsaure Eisenoxyd beim Glühen eine Zersetzung erleidet, in der Art, dafs sich die Phosphorsäure desselben der in dem Natron enthaltenen

hinzuaddirt, wodurch pyrophosphorsaures Natron gebildet wird. Bestätigung für das Blut der Vögel findet dieses wichtigste Resultat der Analyse noch in folgenden Zahlen; das dazu verwandte Blut war ein Gemisch von Truthahn- und Hühner-Blut mit überwiegender Menge des ersteren.

1,4535	Grm.	Substanz gaben :
0,0805	„	Rückstand bei 100° getrocknet,
1,119	„	Chlorsilber,
0,1542	„	$2\ Fe_2\ O_3,\ 3\ PO_5$,
0,023	„	kohlensauren Kalk,
0,018	„	pyrophosphorsaure Magnesia,
1,1865	„	Chloralkalien u. daraus 1,652 Grm. Chlorplatin-Chlorkalium,
0,039	„	schwefelsauren Baryt.

1,4765 Grm. derselben Asche gaben nach Entfernung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Erden 0,439 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Das Verhältnifs von Kali zu Natron ist hier sehr abweichend von der vorigen Asche wie 1 : 1,13.

Die gefundenen Zahlen geben folgende Zusammensetzung:

			nach Abzug von Kohle
Chlorkalium	34,72	Chlorkalium . . .	36,81
Chlornatrium	3,13	Chlornatrium . . .	3,31
Natron	22,66	Natron	24,02
Phosphorsäure . . .	19,09	Phosphorsäure . .	20,24
Eisenoxyd } . . .	4,51	Eisenoxyd . . .	4,77
Phosphorsäure } . . .	6,09	Kalk	0,93
Kalk	{ 0,88	Magnesia	0,46
Phosphorsäure (berechnet)	{ 1,13	Schwefelsäure . .	0,97
	92,21		91,51

			nach Abzug von Kohle
Uebertrag	92,21		91,51
Magnesia } . .	0,44	Phosphorsäure an Erden und Metalloxyde gebunden	
Phosphorsäure } . .	0,79		
Schwefelsäure	0,92		8,49
Kohle	5,53		100,00.
	99,89.		

Hiernach ist das Verhältnifs von $PO_5 : NaO = 1 : 2{,}6$, also noch mehr abweichend von den Verhältnissen der pyrophosphorsauren Salze. Dabei ist jedoch zu beachten, dafs diese zweite Asche einer stärkeren Hitze ausgesetzt war.

Höchst eigenthümlich war das Verhalten der Asche gegen verdünnte Salpetersäure. Die Auflösung erfolgte sehr schwierig und anfangs schied sich eine weifse flockige Masse ab, fast wie Kieselerde aus einer kalischen Lösung. Die Flüssigkeit war durchaus farblos, ohne eine Spur von Eisenfärbung. Nach längerer Digestion mit concentrirterer Säure verschwanden die weifsen Flocken und die Lösung nahm eine grüne Färbung an. Diese unlöslichen Theile scheinen mir demnach eine Eisenverbindung gewesen zu seyn; nach genauerer Rundschau wird man zu metaphosphorsaurem Eisenoxyd von der Maddrell'schen Modification geführt.

Ueber neutrales schwefelsaures Aethyloxyd und dessen Zersetzungsproducte mit Wasser;

von *Carl M. Wetherill.*

Die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Säuren sind bekanntlich von zweierlei Art; die einen enthalten auf 1 Aequi-

valent der Säure ein Aequivalent Aethyloxyd; sie entsprechen den neutralen Salzen der Säure, da in ihnen anstatt 1 Atom Metalloxyd 1 Atom Aethyloxyd enthalten ist. Eine andere Klasse von Verbindungen des Aethyloxyds enthält hingegen auf 1 Aequivalent Aethyloxyd 2 Aequivalente Säure, in der Art dafs sie den sauren Salzen analog zusammengesetzt sind, worin ebenfalls Aethyloxyd die Stelle des Metalloxyds vertritt. Manche Säuren, wie die Oxalsäure, gehen Verbindungen beiderlei Art ein, von anderen Säuren dagegen kennt man bis jetzt nur eine einzige von beiden Verbindungen. Die Aehnlichkeit, welche die Schwefelsäure in vielen Beziehungen mit der Oxalsäure zeigt, liefs vermuthen, dafs die Verbindungen des Aethyloxyds mit beiden Säuren analog zusammengesetzt seyen, aber trotz aller Nachforschung gelang es nur, das saure schwefelsaure Aethyloxyd oder die Weinschwefelsäure darzustellen und das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd blieb bis jetzt unbekannt, wozu hauptsächlich der Umstand beitrug, dafs einige seiner Eigenschaften mit denen des sogenannten schweren Weinöls übereinstimmen, wodurch eine genauere Untersuchung vernachlässigt wurde.

Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd bildet sich indessen immer, wenn wasserfreie Schwefelsäure und wasserfreier Aether (oder absoluter Alkohol) in der Kälte zusammengebracht werden. Die vortheilhafteste Methode der Darstellung ist folgende: Ein Kolben, der den reinen Aether enthält, wird mit einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) umgeben, und in denselben mittelst des rechtwinkelig gebogenen Retortenhalses wasserfreie Schwefelsäure eingeleitet, sowie sie sich bei langsamem Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl entwickelt. Es ist hierbei nicht nöthig, den Hals der Retorte in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen zu lassen, da die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure vermöge ihrer bedeutenden Schwere niederfallen und sich allmählig mit dem Aether verbinden. Die Flüssigkeit in dem Kolben wird zuletzt syrupdick und alsdann mit ihrem gleichen

Volumen Aether und der 4fachen Menge Wasser geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden hat, trennt man die obere, welche das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd enthält, von der unteren Schichte, welche stark sauer ist und Schwefelsäure, schweflige Säure, Aethionsäure und Schwefelweinsäure enthält, wozu, im Falle die Temperatur nicht niedrig genug gehalten wurde, schwarze, kohlenähnliche Theile und Isäthionsäure und Methionsäure, kommen, herrührend von einer Zersetzung der Aethionsäure. Die ätherische Flüssigkeit wird nun zunächst zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch geschüttelt, wodurch zugleich ein Theil der färbenden Substanz entfernt wird, hierauf mit Wasser gewaschen, filtrirt und der Aether abdestillirt. In der Retorte bleibt dann eine ölige Flüssigkeit, welche eine Spur von Aether enthält und schwach sauer reagirt. Diese saure Reaction rührt von der Zersetzung eines kleinen Theils des schwefelsauren Aethyloxyds her, welche durch das von dem Aether aufgenommene Wasser beim Erwärmen verursacht wurde. Man bringt das Oel aus der Retorte in eine Schale und wäscht es mit einer geringen Menge von Wasser, dessen letzte Antheile man sorgfältig mit Streifen von Filtrirpapier entfernt, worauf die Schale zum Trocknen über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wird.

Eigenschaften. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von scharfem Geschmack, der namentlich in der Kehle brennend wird; der Geruch gleicht dem des Pfeffermünzöls; auf Papier macht sie Fettflecken, die nach einiger Zeit vollkommen verschwinden. Spec. Gew. = 1,120. In reinem Zustande ist sie farblos, gewöhnlich erhält man sie gelb gefärbt. Sie läfst sich nur mit der gröfsten Vorsicht unzersetzt destilliren und ich habe nicht genug von dem Destillate erhalten, um es vollständig analysiren zu können. Zur Destillation mufs man eine wenig tiefe Retorte anwenden und einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit leiten. Bei einer Temperatur von 100° steigen Dämpfe in

die Höhe, die sich zu kleinen Tropfen verdichten, die man mit unbewaffneten Augen sieht. Bei 110—120° gehen dieselben über, sobald aber die Hitze auf 130—140° steigt, wird die Flüssigkeit schwarz und zugleich tritt schweflige Säure und Alkohol auf, wozu bei stärkerem Erhitzen ölbildendes Gas kommt. Das Destillat ist vollkommen farblos, schwerer als Wasser und verhält sich gegen Reactionspapiere neutral. Zwei Verbrennungen, welche ich, die eine mit dem rohen Oele, die andere mit dem destillirten anstellte, stimmten überein, doch war die Substanz nicht in dem Vacuum von Wasser befreit worden. Das *Chlor* zersetzt in der Kälte die Verbindung nicht, wird aber davon mit grüner Farbe absorbirt; auf Zusatz von Wasser fällt das Oel nieder. *Schwefelwasserstoffgas* hat in der Kälte keine Wirkung auf dasselbe; durch *Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium* wird es in Mercaptan und schwefelsaures Kali zersetzt; es tritt hierbei kein anderes flüchtiges Product auf, denn das Destillat vereinigte sich vollständig mit Quecksilberoxyd. Es findet demnach folgende Reaction dabei statt: $C_4 H_5 O, SO_3 + KS, HS = C_4 H_5 S, HS + KO SO_3$. Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd löst sich ferner in rauchender *Salpetersäure* auf, und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Setzt man nun solange Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit beinahe neutral geworden ist und erhitzt dieselbe, so bildet sich Salpeteräther ($C_4 H_5 O, NO_5$), wie sich erwarten liefs, da salpetersaures Kali, Schwefelsäure und Alkohol gleichfalls Salpeteräther bilden. Behandelt man die Substanz auf ähnliche Weise mit *Salzsäure* und *Kali*, so destillirt ein Oel über, das schwerer als Wasser ist und einen Geruch nach Aepfeln besitzt. — *Kalium* greift es in der Kälte nicht an, beim Erwärmen wird es unter Feuererscheinung zersetzt, wobei unter anderen Producten Mercaptan auftritt. Bringt man das Oel mit *Wasser* zusammen, so verschwindet es in der Kälte nach Verlauf einiger Zeit, beim Erwärmen aber sogleich und bildet eine

sehr saure Lösung. — Im leeren Raum wird es nicht grün, wie das von Serullas beschriebene Weinöl.

Zusammensetzung. Das von mir analysirte Oel enthielt eine Spur von Säure; es war von Wasser durch mehrtägiges Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure befreit worden. Bei der Verbrennung wurde die Substanz in eine enge, auf der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre gebracht, welche in die Verbrennungsröhre geworfen wurde, worauf das Oel, längst der Seiten derselben, sich vertheilen liefs.

I. 0,853 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,960 Grm. Kohlensäure und 0,484 Grm. Wasser.

II. 0,7905 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8845 Grm. Kohlensäure und 0,4500 Wasser.

III. 0,7530 Grm. gaben mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,8490 Grm. Kohlensäure und 0,4251 Grm. Wasser.

Die Schwefelsäure wurde auf die Weise bestimmt, dafs die Substanz in einer Retorte mit Kalilauge erhitzt wurde, woran eine gebogene Röhre in der Art befestigt war, dafs die an dem kalt gehaltenen Theil derselben condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückflofs, so dafs kein Oel entweichen konnte. Die Kalilösung wurde in einer Silberschale zur Trockne gebracht und der Rückstand stark geglüht, hierauf wieder in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium gefällt.

IV. 0,4895 Grm. Substanz gaben 0,7372 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,4314 Grm. Substanz gaben 0,6485 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,4390 Grm. Substanz gaben 0,6652 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	30,69	30,51	30,74	„	„	„
Wasserstoff	6,31	6,33	6,27	„	„	„
Schwefelsäure	„	„	„	51,56	51,55	51,95.

Es führt diefs zu der Formel : $C_4\ H_5\ O,\ SO_3$, wonach die theoretische Zusammensetzung mit dem Mittel der Analysen zusammengestellt ist :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	4	24	31,17	30,65
Wasserstoff	5	5	6,49	6,30
Sauerstoff	1	8	10,39	11,36
Schwefelsäure	1	40	51,95	51,69
		77	100,00	100,00.

Das ätherschwefelsaure Aetherol (schwere Weinöl) dagegen hat nach der ihm zukommenden Formel: $C_8\ H_9\ O,\ 2\ SO_3$, folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	33,10
Wasserstoff	6,21
Sauerstoff	5,52
Schwefelsäure	55,17
	100,00.

Zersetzungsproducte mit Wasser. Bringt man zu dem neutralen schwefelsauren Aethyloxyd Wasser und erhitzt das Gemenge, indem man von Zeit zu Zeit umschüttelt, so verschwindet das Oel vollständig und man erhält eine sehr saure Lösung, welche beim Kochen Alkohol abgiebt. Bringt man einen Ueberschufs von kohlensaurem Baryt hinzu, so bleiben drei verschiedene Barytsalze in Lösung. Die filtrirte Lösung setzt bei langsamem Verdampfen, bevor sie sehr concentrirt geworden ist, eine geringe Menge schuppenförmiger Krystalle ab. Auf Zusatz von Weingeist fällt der übrige Theil dieses Salzes aus der Lösung heraus. Durch Wiederauflösen in Wasser und abermaliges Fällen mit Weingeist erhält man es in feinen, weifsen Blättchen, welche nach dem Trocknen perlmutterglänzend sind. Dieses Salz besitzt die Eigenschaften des *methionsauren Baryts*, womit auch seine Zusammensetzung übereinstimmt.

0,4025 Grm. bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen nach

dem Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,271 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,544 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,0555 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

In 100 Theilen demnach:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	1	3,46	2,78
Wasserstoff	3	1,73	1,93
Sauerstoff	7	„	„
Schwefel	2	„	„
Baryt	1	44,06	44,25.

Die Mutterlauge dieser Krystalle enthält ein in Alkohol lösliches Salz, das nach mehrmaliger Krystallisation aus Weingeist in feinen Nadeln erhalten wird. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von schwefelweinsaurem und isäthionsaurem Baryt. Beide Salze besitzen nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum genau dieselbe Zusammensetzung. Die von mir analysirte Substanz enthielt noch eine Spur von Alkohol, der bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer vollständig zu entfernen ist.

Mit Schwefelsäure geglüht, gaben:

I. 0,376 Grm. Substanz 0,219 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,443 „ „ 0,258 „ „ „

III. 0,621 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,296 Grm. Kohlensäure und 0,1725 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Baryt	1	76,4	39,58	38,27	38,26	„
Kohlenstoff	4	24	12,40	„	„	12,99
Wasserstoff	5	5	2,58	„	„	3,07
Sauerstoff	1	8	„	„	„	„
Schwefelsäure	2	80	„	„	„	„
		193,4.				

Der folgende Versuch zeigt, dafs das analysirte Salz halb aus schwefelweinsaurem und halb aus isäthionsaurem Baryt bestand. Die Schwefelweinsäure wird nämlich, wie bekannt, beim Sieden in Schwefelsäure und in Alkohol zerlegt, während die Isäthionsäure unter gleichen Verhältnissen keine Zersetzung erleidet. 4,504 Grm. des Barytsalzes wurden in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch 2,6005 Grm. schwefelsaurer Baryt niederfiel, entsprechend 37,88 pC. Baryt. Die abfiltrirte Lösung wurde mehrere Stunden lang gekocht, hiernach mit kohlensaurem Baryt gesättigt und der in Verbindung mit Isäthionsäure aufgelöste Baryt mit Schwefelsäure gefällt. Ich erhielt dabei 1,105 Grm. schwefelsauren Baryt oder 16,78 pC. Baryt, demnach nur noch etwa halb soviel, als das ursprünglich angewandte Salz enthalten hatte. Bei dem Kochen wird Alkohol frei, der im Destillate wiederholt nachgewiesen wurde. Das analysirte Salz enthielt demnach etwa zur Hälfte Schwefelweinsäure, zur Hälfte Isäthionsäure.

Da das schwere Weinöl bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Aether nicht gebildet wird, so kann die früher angenommene Erklärung der Reaction nicht richtig seyn.

Auch beim Zusammenbringen von wasserfreiem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure entsteht kein Weinöl. Ich habe zu wiederholten Malen das aus Aether, sowie aus Alhohol erhaltene Oel durch Wasser zersetzt, abdestillirt und das Destillat längere Zeit mit Chlorcalcium in Berührung stehen lassen, ohne dafs sich eine Spur von leichtem Weinöl zeigte.

Auf folgende Weise erklärt sich am besten die stattfindende Reaction. Beim Zusammenkommen von Aether und wasserfreier Schwefelsäure entsteht neutrales schwefelsaures Aethyloxyd; ein Theil der Schwefelsäure entzieht aber dem Aether die Bestandtheile des Wassers, so dafs einerseits die Verbindung Regnaults $4\ SO_3,\ C_4\ H_4$, andererseits aber Schwefelweinsäure $C_4\ H_5\ O,\ HO,\ 2\ SO_3$, sowie Aethionsäure $2\ SO_3,\ C_4\ H_5\ O,\ HO$ entsteht.

Im Falle Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure zusammenkommen, so entzieht ein Theil der Säure dem Alkohol Wasser, und der freigewordene Aether verbindet sich mit einem andern Theil wasserfreier Schwefelsäure zu schwefelsaurem Aethyloxyd, während zugleich Schwefelweinsäure gebildet wird. In diesem Falle mufs indessen wasserhaltige Schwefelsäure oder Wasser im unverbundenen Zustande in der Mischung enthalten seyn.

Die Zersetzungsproducte des schweren Weinöls mit Wasser sind Schwefelweinsäure und ein Kohlenwasserstoff, das sogenannte leichte Weinöl; die des schwefelsauren Aethyloxyds dagegen sind wesentlich davon verschieden, nämlich Isäthionsäure, Schwefelweinsäure und Alkohol, nebst einer so geringen Menge von Methionsäure, dafs letztere Säure offenbar erst als secundäres Zersetzungsproduct auftritt. Folgende Gleichung erklärt diese Zersetzung:

$$4(SO_3, C_4H_5O) + 4HO = \underbrace{2SO_3, C_4H_6O_2}_{\text{Isäthionsäure.}} + \underbrace{2SO_3, C_4H_5O, HO}_{\text{Schwefelweinsäure.}}, \underbrace{2(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol.}}$$

Nach Versuchen von Regnault bildet sich das neutrale schwefelsaure Methyloxyd auf ähnliche Weise durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Methyläther.

Vorstehende Versuche habe ich unter der Leitung des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt.

Vorläufige Notiz über eine neue organische Base im Opium;

von Dr. *Georg Merck.*

Das Opium scheint ein unerschöpflicher Fundort neuer Stoffe bleiben zu wollen, namentlich solcher, welche basische Eigenschaften besitzen. Es sind bis jetzt 5 solcher Körper aus dem Opium dargestellt und hinlänglich als eigenthümliche characterisirt

worden, und es ist mir gelungen, in einer in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen angestellten Untersuchung einiger in der Fabrik meines Vaters angehäuften Rückstände von Morphiumpräparaten, eine neue Basis aufzufinden, welche ich mit dem Namen *Papaverin* bezeichnen werde. Ich beschränke mich vorerst darauf, die Eigenthümlichkeit und chemische Formel dieses Körpers festzustellen, und behalte mir vor, später seine Darstellungsweise, sein chemisches Verhalten gegen andere Körper, sowie seine etwaige medicinische Wirksamkeit in einem gröfseren Aufsatz ausführlich zu beschreiben.

Die reine Basis krystallisirt aus Weingeist in verworren zusammengehäuften, spiefsigen, weifsen Krystallen, aus Aether in etwas gröfseren Spiefsen. In kaltem Weingeist ist sie schwer löslich, löslicher in kochendem, woraus sie beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidet. Auch in Aether ist sie sehr wenig in der Kälte löslich; aus einer kochend bereiteten ätherischen Lösung setzen sich beim Erkalten Krystalle ab. In Wasser ist sie unlöslich. Die Lösungen bläuen kaum geröthetes Lackmuspapier. Uebergiefst man die Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so färben sie sich blau.

Mit Säuren bildet das Papaverin gröfstentheils in Wasser schwerlösliche Salze, unter denen sich besonders das salzsaure durch seine leichte Krystallisirbarkeit auszeichnet. In wenig verdünnter *Salzsäure* löst sich die Basis leicht auf und auf Zusatz von mehr Säure scheidet sich anfangs ein weifser Niederschlag ab, der sich zu Tropfen sammelt und eine unlösliche ölartige Schichte auf dem Boden des Gefäfses bildet. Bei ruhigem Stehen bilden sich theilweise in der ölartigen, theilweise in der darüber stehenden wässerigen Flüssigkeit, Krystalle, welche sich längere Zeit hindurch vermehren, bis die ölartige Flüssigkeit ihrer ganzen Masse nach, in ein Haufwerk von wohlausgebildeten, mehrere Linien grofsen Krystallen verwandelt hat. Gelinde Wärme befördert die Krystallisation. Die ölartige Flüs-

sigkeit löst sich beim Kochen auf und scheidet sich meistens beim Erkalten wieder aus. Löst man die durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure befreiten Krystalle in kochendem Wasser auf, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten hell und erst nach mehrtägigem, ruhigem Stehen scheiden sich grofse Krystalle aus. Setzt man hingegen zu der erkalteten Lösung etwas Salzsäure, so wird das Salz in der oben beschriebenen Form wieder ausgeschieden. Die Krystalle des salzsauren Salzes sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich; die Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Hrn. Prof. Kopp verdanke ich die folgende Krystallbestimmung:

Das salzsaure Papaverin krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, dessen Kanten 80 und 100° messen; die stumpferen Kanten sind bisweilen schwach abgestumpft. An den Enden sind die Krystalle zugeschärft durch Flächen, welche unter 119° 20′ aufeinanderstofsen und auf die schärfern Prismenkanten aufgesetzt sind. Hiernach ist das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,839 : 1 : 0,585; die gewöhnlichste Combination $\infty P . \breve{P} \infty$, wozu manchmal $\infty \bar{P} \infty$ tritt.

Schwefelsäure und *Salpetersäure* verhalten sich auf dieselbe Weise wie Salzsäure zu der Base, nur konnte ich die Krystalle nicht von so bedeutender Gröfse erhalten.

Mit *Platinchlorid* giebt das salzsaure Salz einen gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser und kochendem Weingeist unlöslich ist, und den ich nicht krystallisirt erhalten konnte. Die Analyse der Basis, des salzsauren Salzes und des Platin-Doppelsalzes führte zu folgenden Formeln:

Papaverin $C_{40}\ H_{21}\ NO_8$
salzsaures Salz $C_{40}\ H_{21}\ NO_8, ClH$
Platin-Doppelsalz $C_{40}\ H_{21}\ NO_8, ClH, PtCl_2$.

Hiernach ist dieser neue Körper von den bis jetzt in dem Opium aufgefundenen Basen verschieden, und insbesondere sind es seine Salze und deren ungleiche, ölartige und krystallinische Be-

schaffenheit, welche denselben characterisiren und ihn auch nicht mit dem Narcotin verwechseln lassen, mit welchem die *reine* Basis sonst einige Aehnlichkeit hat.

Harnstoff im Auge.

Die unerwartete Entdeckung von Millon *), dafs der Humor Vitreus des Auges Harnstoff enthält, hat ihre vollkommene Richtigkeit. In der Flüssigkeit von 20 Kalbsaugen konnte zwar seine Gegenwart nicht mit Sicherheit entdeckt werden, wohl aber in der von 50 Augen, dadurch, dafs die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und der nach dem Verdunsten dieser Auflösung bleibende Rückstand mit Salpetersäure versetzt wurde. Aufser dem salpetersauren Harnstoff, woraus der Harnstoff durch kohlensauren Baryt abgeschieden werden konnte, hatten sich auch einzelne rhomboëdrische Krystalle gebildet, die salpetersaures Natron waren. — Bei dieser Gelegenheit könnte an das schon früher beobachtete Vorkommen des Harnstoffs im menschlichen Fruchtwasser erinnert werden **). *W.*

*) Comptes rendus T. XXVI. p. 121.

**) Diese Annal. 58. S. 98.

Ausgegeben den 24. Juni 1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXVI. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen Basen;

von Dr. *A. W. Hofmann*,

Professor der Chemie in London.

I.

Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anilin, Toluidin und Cumidin.

Gelesen vor der Chemical Society of London am 15. April 1848.

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung *) habe ich eine Reihe von chlor- und bromhaltigen Verbindungen beschrieben, welche, obwohl nur zum Theil aus dem Anilin direct darstellbar, dennoch mit dieser Base in der innigsten Beziehung stehen. Ganz unabhängig von jeder besonderen Ansicht über die Constitution dieser Körper, lassen sie sich als Anilin betrachten, welches mehr oder weniger Wasserstoff verloren und eine äquivalente Menge Chlor oder Brom sich angeeignet hat. Später gelang es mir gemeinschaftlich mit Dr. Muspratt **) in dem Nitranilin einen Körper darzustellen,

*) Diese Annal. Bd. LIII. S. 1.

**) Ebendaselbst. Bd. LVII. S. 201.

welcher ähnlich den vorher erwähnten Verbindungen sich ebenfalls von dem Anilin, durch Verlust von Wasserstoff und Aufnahme der Elemente der Untersalpetersäure, ableiten läfst.

Um diese Untersuchung zu vervollständigen, blieb es noch übrig, das Verhalten des Anilins gegen Jod und gegen Cyan zu erforschen. Einige Studien in dieser Richtung schienen mir nicht unwichtig, da die wenigen Versuche, welche bis jetzt über die Wirkungsweise dieser electronegativen Radicale auf organische Körper vorliegen, eine wesentliche Verschiedenheit von der Wirkung des im Uebrigen so analogen Chlors und Broms vermuthen liefsen. Das Verhalten des Cyans zumal schien ein ganz besonderes Interesse darzubieten; wir kennen bereits eine Reihe höchst merkwürdiger, organischer Cyanide, wie das Cyanbenzoyl und die neuerdings mit so schönem Erfolge studirten Cyanide der Alkoholradicale, allein alle diese Verbindungen sind durch Zerlegung von organischen Chlor- oder Schwefelsäure-Verbindungen mit Cyanmetallen, keine durch die directe Einwirkung des Cyans, erhalten worden. Eine Verbindung in welcher, im Sinne der Substitutionstheorie, der Wasserstoff durch Cyan vertreten wäre, wie wir ihn uns in vielen Körpern durch Chlor, Brom und die Elemente der Untersalpetersäure vertreten denken, ist bis jetzt nicht dargestellt worden.

Die in Folgendem zu beschreibenden Versuche betreffen vor der Hand nur die Einwirkung des Cyans auf das Anilin und die analogen Basen, Toluidin und Cumidin. Die Neuheit dieser Reaction, sowie die gröfsere Mannichfaltigkeit der Umbildungen, welche durch die Zusammengesetztheit des Cyans bedingt werden, nehmen für's erste mein Interesse in höherem Grade in Anspruch, als die Wirkungsweise des Jods, über welche meine Versuche noch nicht vollendet sind.

Einwirkung des Cyangases auf Anilin.

Wenn man einen Strom Cyan durch Anilin leitet, so wird das Gas unter Wärmeentwicklung absorbirt und die farblose

Flüssigkeit fängt an sich zu röthen, welche Färbung sich endlich bis zur Undurchsichtigkeit steigert. Schon nach den ersten Gasblasen wird der Geruch der Cyanwasserstoffsäure bemerklich, welcher in dem Mafse, als die Flüssigkeit sich sättigt, dem Geruch des Cyangases Platz macht. Verkorkt man nunmehr das Gefäfs, so findet man, dafs nach zwölf Stunden der Geruch des Cyans wieder völlig verschwunden ist; die Flüssigkeit riecht jetzt wieder stark nach Blausäure und gleichzeitig hat sich ein krystallinischer Absatz gebildet.

Behandelt man auf gleiche Weise, anstatt reinen Anilins eine kalte alkoholische Anilinlösung (1 Theil Anilin und 5—6 Theile Weingeist), so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen. Die Krystalle, welche sich absetzen, sind aber in letzterem Falle reiner und besser ausgebildet.

Wasserfreies Anilin mit Cyangas behandelt erstarrt nach hinlänglicher Einleitung des Gases zu einer dunkeln Masse, welche sich schwieriger reinigen läfst. Ich habe daher, nachdem ich mich von der Gleichheit der Einwirkungsproducte überzeugt hatte, immer mit Alkohollösung gearbeitet.

Die Krystallmasse, welche sich aus der Lösung absetzt, besteht, besonders wenn die Einwirkung des Cyangases lang angedauert hat, aus sehr verschiedenen Substanzen, wovon zwei sich in ziemlich beträchtlicher Menge bilden. Wird die Einleitung des Gases nur so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit stark nach Cyan riecht, so findet man, dafs die Krystalle vorzugsweise einer Verbindung angehören, welcher nur eine geringe Menge anderer Körper beigemengt ist.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche ich weiter unten ausführlicher entwickeln werde, führt vorläufig zu dem Namen Cyananilin mit welchem ich in Folgendem, das neue Product bezeichnen werde.

Darstellung des Cyananilins.

Die abfiltrirten Krystalle dieses Körpers sind von der anhän-

genden Mutterlauge gelb, beinahe roth gefärbt. Durch anhaltendes Waschen mit kaltem Alkohol, in welchem das Cyananilin beinahe unlöslich ist, kann diese Färbung fast vollkommen entfernt werden. Allein man spart Zeit und Alkohol, wenn man nach dem Abtropfen der Mutterlauge nur ein oder zweimal Alkohol aufgiefst und die Krystalle alsdann in verdünnter Schwefelsäure löst, wobei je nach der Dauer der Einwirkung des Cyangases, eine kleinere oder gröfsere Menge eines rothen, krystallinischen Pulvers zurückbleibt. Die Lösung in Schwefelsäure hat eine gelbe Farbe, welche durch Behandlung mit Thierkohle kaum verändert wird. Mit Ammoniak versetzt liefert sie einen reichlichen, schwach gelben, mehlartigen Niederschlag, wodurch sich sogleich die basische Natur des neuen Productes zu erkennen gibt. Das Cyananilin ist indessen nach Entfernung des schwefelsauren Ammoniaks noch nicht rein, die gelbliche Farbe gehört ihm nicht an.

Um diese zu entfernen, löst man den getrockneten Niederschlag in einer sehr grofsen Menge siedenden Alkohols, aus welchem schon wenige Grade unter dem Siedepunct die neue Base in prachtvoll irisirenden, kleinen Krystallblättchen niederfällt. Mitunter haben die Krystalle selbst jetzt noch einen Stich in's Gelbe; eine oder zwei weitere Krystallisationen aber machen sie völlig farblos. Bei dieser Operation leistet der von Plantamour empfohlene Siedetrichter treffliche Dienste.

Zusammensetzung des Cyananilins.

Die Analyse des Cyananilins bot einige Schwierigkeiten dar, indem dieser Körper aufserordentlich schwer verbrennt. Nur bei Anwendung sehr langer Röhren vermeidet man die Bildung eines dünnen krystallinischen Anflugs in der Chlorcalciumröhre. Aus diesem Grunde entfernen sich die Ergebnisse der ersten Verbrennungen weiter von einander, als diefs bei den Abkömmlingen des Anilins in der Regel der Fall ist. Die Kohlenstoff-

bestimmungen sowohl als die Wasserstoffbestimmungen, fielen anfangs etwas zu hoch aus — die ersteren durch Bildung grofser Mengen von Stickoxyd, die letzteren in Folge des krystallinischen Anflugs. In den zuletzt angeführten Analysen wurde in sehr langen Röhren verbrannt, zur Vermeidung der in diesem Falle sich vergröfsernden Wasseranziehung wurde in der Röhre mit kupfernem Schraubendraht gemischt und zur Vermeidung von Stickoxyd eine lange Schichte Kupferdrehspäne vorgelegt. Die Verbrennungen wurden theilweise mit chromsaurem Bleioxyd, theilweise mit Kupferoxyd gemacht; für jede Analyse war die Base besonders dargestellt worden. Die zu analysirende Substanz wurde bei 100° getrocknet; dasselbe gilt für alle übrigen Substanzen, deren Analyse in dieser Abhandlung angeführt ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Substanz	0,3938	0,2873	0,2608	0,3272	0,2766	0,3808
Kohlensäure	1,0219	0,7495	0,6700	0,8417	0,7170	0,9892
Wasser	0,2300	0,1602	0,1415	0,1860	0,1560	0,2119.

Diesen Versuchszahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	70,77	71,14	70,06	70,15	70,69	70,84
Wasserstoff	6,48	6,19	6,02	6,31	6,26	6,18.

Der Stickstoffgehalt, obgleich er sich als Complement des Kohlenstoffs und Wasserstoffs von selbst ergab, wurde nichtsdestoweniger direct und nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Die eine Bestimmung wurde nach dem Dumas'schen Verfahren, aber ohne Anwendung der Luftpumpe vorgenommen. Sie lieferte, wie gewöhnlich, einen kleinen Ueberschufs. Bei einer zweiten wurde die Base mit Natronkalk verbrannt. Bei dieser Operation lieferte das Cyananilin, sowie alle übrigen Anilinverbindungen, selbst in sehr langen Röhren, neben Ammoniak eine grofse Menge Anilin. Diefs Verhalten schien, auf den ersten Blick wenigstens, die Anwendung dieser schönen Methode für Anilinverbindungen auszuschliefsen. Allein es ist

klar, daſs sich der Stickstoffgehalt einer derartigen Verbindung nach diesem Verfahren nichtsdestoweniger mit derselben Schärfe bestimmen lassen muſste, sobald es nachgewiesen war, daſs das Anilinplatin-Doppelsalz in der gewöhnlichen Alkohol- und Aethermischung gleichfalls unlöslich ist. Ammoniumplatinchlorid und Anilinplatinchlorid enthalten Stickstoff- und Platinäquivalente genau in demselben Verhältniſs. War es möglich, den ganzen Stickstoffgehalt der zu analysirenden Substanz in Form eines unbestimmten Gemenges der beiden Doppelsalze zu erhalten, so braucht dieſs Gemenge nur geglüht zu werden, um aus dem Platinrückstand den Gehalt an Stickstoff auf die gewöhnliche Weise zu berechnen.

Bei einigen Versuchen, welche ich zu dem Ende anstellte, fand ich, daſs das Anilinplatinchlorid mit der gewöhnlichen Mischung von Alkohol und Aether nicht ohne beträchtlichen Verlust gewaschen werden kann, daſs es aber so gut wie unlöslich in absolutem Aether ist. Es ist vortheilhaft, dem wasserfreien Aether einige Tropfen absoluten Alkohols zuzusetzen, um die Lösefähigkeit der Mischung für Platinchlorid zu erhöhen. Eine groſse Anzahl von Bestimmungen des Stickstoffs in Anilinverbindungen, bei welchen diese Mischung anstatt des gewöhnlichen Gemenges von Alkohol und Aether in Anwendung gebracht wurde, hat gezeigt, daſs diese Methode hinlänglich genaue Resultate liefert.

VII. 0,4625 Grm. Cyananilin im Kohlensäure-Strom verbrannt, gaben 98 cc. feuchten Stickstoff bei 21° C. und 0m,7593 Bar.

VIII. 0,4485 Grm. Cyananilin mit Natron-Kalk verbrannt, gaben 0,740 Grm. Platin.

In Procenten :

	VII.	VIII.
Stickstoff	24,15	23,40.

Der einfachste Ausdruck für die mitgetheilten Zahlenresultate ist die Formel :

$$C_{14} H_7 N_2 = Cy, C_{12} H_7 N,$$

deren berechnete Werthe nahe mit dem Mittel der gefundenen übereinstimmen :

			Theorie		Mittel der Versuche
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	70,58	70,60
7	„	Wasserstoff	7	5,88	6,24
2	„	Stickstoff	28	23,54	23,77.
1	Aeq.	Cyananilin	119	100,00	100,61.

Diese Formel findet in der Bildungsweise des Cyananilins, in seinen Zersetzungen und in der Analyse verschiedener Salze eine vollkommene Bestätigung.

Drei sehr wohlstimmende Platinbestimmungen, die ich weiter unten geben werde, führten zu der Zahl 119,28; eine Goldbestimmung zu der Zahl 118,54 für das Aequivalent des Cyananilins; Werthe, welche sich von dem berechneten kaum entfernen.

Als ich diesen Körper auffand, war ich in Folge der gleichzeitigen reichlichen Bildung von Cyanwasserstoffsäure, geneigt, ihn für ein dem Chloranilin und Bromanilin entsprechendes Substitutionsproduct zu halten. Die Formel :

$$C_{14} H_6 N_2$$

verlangt :

Kohlenstoff	71,18
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	23,74
	100,00.

Man sieht auf den ersten Blick, dafs diese Formel mit dem gefundenen Wasserstoffgehalt nicht in Einklang gebracht werden kann. Auch ergab sich bei einem genaueren Studium der Einwirkung des Cyans sehr bald, dafs die neue Base durch directe Vereinigung von Anilin und Cyan entsteht und dafs die Blausäure einer andern, von der Bildung des Cyananilins unabhängigen Reaction angehörte.

Eigenschaften des Cyananilins.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in vollkommen entfärbten, geruch- und geschmacklosen dünnen Krystallflittern, welche den Glanz des metallischen Silbers besitzen. Die geringe Löslichkeit derselben steht der Bildung gröſserer regelmäſsiger Krystalle hindernd im Wege. Ebenso schwer löslich wie in Alkohol ist das Cyananilin in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. Im Wasser ist es ganz unlöslich. Die Base ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erwärmen schmilzt sie zwischen 210° und 220° C. zu einem gelben Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die geschmolzene Masse ist schwerer als Wasser, während die Krystalle auf Wasser schwimmen. Erhitzt man einige Grade über den Schmelzpunct, so erfolgt eine vollkommene Zersetzung, die Masse bräunt sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen, welche mechanisch einige feine Krystalle von Cyananilin mit überreiſsen. Ebenso wenig als für sich, läſst sich die Base in einem Strom Wasserdampf verflüchtigen. Die Lösungen des Cyananilins sind vollkommen neutral.

Was das Verhalten dieses Körpers gegen Reagentien betrifft, so verdient bemerkt zu werden, daſs die dem Anilin eigenthümlichen Reactionen, welche auch noch der abgeleiteten Chlor- und Brombase angehören, in dem Cyananilin nicht mehr wahrnehmbar sind. Fichtenholz nimmt in den sauren Lösungen der Base keine gelbe Farbe an; ebenso sind unterchlorigsaurer Kalk und verdünnte Chromsäurelösung ohne Einwirkung.

Verbindungen des Cyananilins.

Die Darstellung der Salze des Anilins bietet einige Schwierigkeiten. Die Base erleidet nämlich bei längerer Berührung mit Säuren eine eigenthümliche Veränderung, indem sich das Cyan seiner Neigung gemäſs mit den Elementen des Wassers umsetzt,

während Anilin frei. wird. Um diese Zerlegung, auf welche ich in einer andern Abhandlung ausführlich zurückkommen werde, zu vermeiden, ist es nöthig, die Salze so schnell als möglich in fester Form zu erhalten. Aus diesem Grunde gelingt die Darstellung der schwerlöslichen am leichtesten.

Die Constitution der Cyananilinsalze ist die der Salze des Anilins. Sie sind in der That Anilinsalze, denen sich einfach die Elemente des Cyans zugesellt haben. Indessen habe ich vergeblich versucht, ein Cyananilinsalz durch Einwirkung von Cyangas auf die alkoholische Lösung eines Anilinsalzes zu erhalten. Salpetersaures Anilin wird unter diesen Umständen nicht verändert, während eine Alkohollösung des chlorwasserstoffsauren Salzes eine Reihe eigenthümlicher Veränderungen erleidet, welche ich später mittheilen werde.

Chlorwasserstoffsaures Cyananilin.

Die Base ist beinahe unlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; in verdünnter löst sie sich mit Leichtigkeit, allein man würde vergeblich versuchen, aus dieser Lösung durch Abdampfen des Chlorwasserstoffs saure Salze zu erhalten. Die Krystalle, welche durch Abdampfen verdünnter Lösungen entstehen, enthalten kaum Cyananilin mehr, sie sind ein Gemenge von verschiedenen Zersetzungsproducten, denen, war die Lösung nicht verdünnt, Spuren von Cyananilin beigemengt seyn können, und unter welchen stets ein Stoff von höchst eigenthümlichem Geruch auftritt, der sich auch in vielen andern Umwandlungsprocessen des Anilins bildet und allen denen aufgefallen seyn muſs, welche über diese Base gearbeitet haben. Das chlorwasserstoffsaure Salz läſst sich aber auf folgende Weise leicht gewinnen : Man löst Cyananilin in siedender verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die heiſsfiltrirte gelbe Lösung mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, worauf sich die Flüssigkeit wieder entfärbt und nach wenigen Augenblicken eine

reichliche Menge farbloser Krystalle absetzt. Diese Krystalle, einige Male mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Aether gewaschen, stellen das Salz im Zustand der Reinheit dar. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und kann nur mit beträchtlichem Verluste aus diesen Flüssigkeiten umkrystallisirt werden. Die wässerige Lösung hat einen sehr süfsen Geschmack und wird von Chlorwasserstoffsäure so vollkommen niedergeschlagen, dafs das Filtrat kaum mehr von Kali gefällt wird. Wird die Lösung dieses Salzes mit Anilinwasser versetzt, so scheidet sich sogleich das Cyananilin ab, ein Beweis, dafs die basischen Eigenschaften des Anilins durch den Eintritt des Cyans geschwächt worden sind. Trocken läfst sich das chlorwasserstoffsaure Salz ohne Veränderung aufbewahren, allein bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleidet es die den Cyananilinverbindungen eigenthümliche Zersetzung: es wird unlöslich im Wasser und ist zum grofsen Theil in andere Körper verwandelt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3043 Grm. Salz mit chroms. Bleioxyd verbrannt, lieferten: 0,6028 Grm. Kohlensäure und 0,1495 Grm. Wasser.

	II.	III *).	IV **).	V.
Salz	0,1398	0,3605	0,3005	0,2687
Chlorsilber	0,1274	0,3340	0,2787	0,2480.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	54,02	»	»	»	»
Wasserstoff	5,45	»	»	»	»
Chlor	»	22,53	22,91	22,93	22,82.

Der Formel:

$$Cy, C_{12} H_7 N, H Cl$$

entsprechen folgende Werthe:

---

*) Von einer zweiten Bereitung.

**) Von einer dritten Bereitung.

			Theorie		Mittel der Versuche
14	Aeq.	Kohlenstoff	84,0	54,01	54,02
8	„	Wasserstoff	8,0	5,14	5,45
2	„	Stickstoff	28,0	18,03	„
1	„	Chlor	35,5	22,82	22,82
1	„	Chlorwasserstoff-saures Cyananilin	155,5	100,00.	

Bromwasserstoffsaures Cyananilin.

Alles was über die Darstellung und Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Salzes gesagt worden ist, gilt auch für das bromwasserstoffsaure. Es krystallisirt noch leichter auf Zusatz von concentrirter Säure, als das erstere.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,3450 Grm. bromwasserstoffsaures Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd: 0,5355 Grm. Kohlensäure und 0,1260 Grm. Wasser.

II. 0,3448 Grm. bromwasserstoffsaures Salz gaben 0,3220 Grm. Bromsilber.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	42,33	„
Wasserstoff	4,05	„
Brom	„	39,25.

Die Formel :

$$Cy, C_{12} H_7 N, H Br$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
14	Aeq.	Kohlenstoff	84,00	42,35	42,33
8	„	Wasserstoff	8,00	4,03	4,05
2	„	Stickstoff	28,00	14,14	„
1	„	Brom	78,26	39,47	39,21
1	„	Bromwasserstoff-saures Cyananilin	198,26	100,00.	

Jodwasserstoffsaures Cyananilin.

Es gleicht den beiden vorhergehenden Salzen, wird aber in Berührung mit der Luft schon nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Jod zerlegt.

Von den Verbindungen des Cyananilins mit Sauerstoffsäuren habe ich nur das schwerlösliche salpetersaure Salz in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten. Schwefelsaures und oxalsaures Cyananilin sind sehr löslich und die Lösung dieser Salze zerlegt sich beim Abdampfen, ähnlich wie die des chlorwasserstoffsauren Cyananilins.

Salpetersaures Cyananilin.

Die Base löst sich leicht in siedender *verdünnter* Salpetersäure; beim Abkühlen schiefst das salpetersaure Salz in langen, weifsen Nadeln an, welche man, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, aus siedendem Wasser umkrystallisiren kann. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether. Es besteht aus gleichen Aequivalenten Cyananilin und Salpetersäurehydrat.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,3244 Grm. salpetersaures Salz gaben 0,5504 Grm. Kohlensäure und 0,1415 Grm. Wasser.

II. 0,5292 Grm. salpetersaures Salz gaben 0,9019 Grm. Kohlensäure und 0,2131 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	46,27	46,48
Wasserstoff	4,80	4,47.

Der Formel :

$$Cy, C_{12} H_7 N, H NO_6$$

entsprechen folgende Werthe :

		Theorie		Mittel der Versuche
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	46,15	46,37
8 »	Wasserstoff	8	4,39	4,63
3 »	Stickstoff	42	23,07	
6 »	Sauerstoff	48	26,39	
1 »	Salpetersaures Cyananilin	182	100,00.	

Das salpetersaure Cyananilin bildet mit salpetersaurem Silberoxyd ein krystallisirendes Doppelsalz.

Cyananilinplatinchlorid.

Eine verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cyananilin wird von Platinchlorid nicht gefällt. Vermischt man aber eine siedend gesättigte Auflösung von Cyananilin in ziemlich starker Chlorwasserstoffsäure mit einer concentrirten Platinlösung, so erhält man beim Erkalten eine schöne Krystallisation oraniengelber Nadeln, welche nur mit Aether gewaschen zu werden brauchen. Diese Nadeln sind löslich in Wasser und Alkohol, allein sie lassen sich aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren.

Zu der folgenden Bestimmung wurden Salze von drei verschiedenen Bereitungen verwendet :

I. 0,3488 Grm. Cyananilinplatinchlorid, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,3315 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser.

II. 0,3386 Grm. Substanz gaben 0,3220 Grm. Kohlensäure und 0,0790 Grm. Wasser.

	III.	IV.	V.
Platinsalz	0,4750	0,1125	0,1540
Platin	0,1436	0,0340	0,0470.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	25,93	25,93	»	»	»
Wasserstoff	2,41	2,59	»	»	»
Platin	»	»	30,23	30,22	30,51.

Die Formel :

$$Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Pt Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Mittel der Versuche
14	Aeq.	Kohlenstoff	84,00	25,83	25,93
8	»	Wasserstoff	8,00	2,46	2,50
2	»	Stickstoff	28,00	8,61	»
3	»	Chlor	106,50	32,76	»
1	»	Platin	98,68	30,34	30,32
1	»	Cyananilinplatinchlorid	325,18	100,00.	

Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich eben so leicht, als die der einfachen Cyananilinsalze. Es ereignete sich mehrmals, daſs in Folge der Anwendung verdünnter Lösungen, beim Erkalten der Mischung sich keine Krystalle absetzten. Als ich die Lösung durch Abdampfen concentrirte, trübte sie sich bei einem gewissen Zeitpuncte, indem sich ein anderes Salz in kleineren Krystallen ausschied. Bei noch weiterem Eindampfen erschienen glänzende Octaëder von Platinsalmiak. Die ersterwähnten Krystalle sind nichts anderes als Anilinplatinchlorid. In der Regel erhält man ein Gemisch beider Salze neben anderen Zersetzungsproducten. Einmal traf ich den richtigen Concentrationspunct, bei welchem sich nur das Anilinsalz ausgeschieden hatte. Die Analyse einer durch Waschen mit Aether gereinigten Probe lieferte folgende Zahlen :

0,2305 Grm. Platinsalz gaben :
0,0760 » = 32,97 pC. Platin.

Das Anilinplatinchlorid enthält :

32,98 pC. Platin.

Mehrere andere Bestimmungen lieferten Zahlen, welche Gemengen von Anilinplatinchlorid und Platinsalmiak entsprechen.

Cyananilingoldchlorid.

Eine Goldverbindung wird als oraniengelber Niederschlag erhalten, wenn man eine alkoholische oder chlorwasserstoffsaure Lösung von Cyananilin mit Goldchlorid fällt. In letzterem Falle darf die Lösung keinen grofsen Ueberschufs von freier Säure enthalten.

Die Analyse eines durch Waschen mit Wasser gereinigten, bei 100° getrockneten Niederschlags gab folgendes Resultat :

0,2423 Grm. Goldsalz gaben :

0,1050 » = 42,92 pC. Gold.

Die Formel :

$$Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Au Cl_3$$

verlangt folgende Zahlen :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	chlorwasserstoffs. Cyananilin	155,50	33,92	»
3	»	Chlor	106,50	23,21	»
1	»	Gold	196,66	42,87	42,92
1	»	Cyananilingoldchlorid . .	458,66	100,00.	

Das Goldsalz ist ausgezeichnet durch seine Löslichkeit in Aether, eine Eigenschaft, welche mehreren Goldverbindungen zukommt, mit denen ich neuerdings bekannt geworden bin. Die ätherische Lösung krystallisirt beim Verdampfen; in der Regel aber bestehen die Krystalle aus einem Gemenge zweier Goldsalze, von welchen das eine dem Cyananilin, das andere dem Anilin angehört. Die Lösung enthält aufserdem andere Zersetzungsproducte. War der Niederschlag noch feucht in Aether gelöst worden, so zerlegt sich das Salz vollkommen, die abgesetzten Krystalle sind reines Anilingoldchlorid, welches nicht mehr in Aether löslich ist.

Die Analyse dieser Krystalle lieferte folgendes Resultat :

0,2385 Grm. Goldsalz gaben

0,1080 » 44,28 pC. Gold.

Der theoretische Goldgehalt des Anilingoldchlorids ist :

45,45 pC.

In folgender Tabelle stelle ich die analysirten Verbindungen zusammen :

Verbindung	Formel
Cyananilin	$Cy, C_{12} H_7 N$,
Chlorwasserstoffs. Cyananilin	$Cy, C_{12} H_7 N, H\text{-}Cl$
Bromwasserstoffs. »	$Cy, C_{12} H_7 N, H Br$
Salpetersaures »	$Cy, C_{12} H_7 N, H NO_6$
Platinsalz	$Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Pt Cl_2$
Goldsalz	$Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Au Cl_3$.

Ich war begierig zu erfahren, ob sich das Cyan auf dieselbe Weise gegen andere Basen verhalten würde, wie gegen Anilin. Meine Untersuchung mufste sich zuerst dem Ammoniak zuwenden, welches wir als den Prototypen aller organischen Basen zu betrachten gewohnt sind. Allein durch die Einwirkung von Cyangas auf Ammoniak, die ich in sehr verschiedener Weise, selbst wasserfrei zusammenbrachte, vermochte ich keine dem Cyananilin correspondirende Ammoniakbase hervorzubringen.

Demnächst stellte ich einige Versuche mit dem Toluidin und dem Cumidin an, welche, wie zu erwarten stand, ein besseres Resultat gaben.

Cyantoluidin.

Eine alkoholische Lösung von Toluidin *) zeigt beim Behandeln mit Cyangas absolut dieselben Erscheinungen, welche ich im Vorhergehenden für das Anilin beschrieben habe. Nach einigen Stunden setzt die rothgewordene Auflösung gleichfalls ein Krystallgemenge verschiedener Substanzen ab, aus welchem verdünnte Chlorwasserstoffsäure die correspondirende Cyanbase auszieht. Das Cyantoluidin gleicht in jeder Beziehung dem Cyananilin, nur ist es noch weniger löslich in Alkohol und Aether. Ich war zufrieden, die Existenz dieses Körpers, welcher offenbar nach der Formel :

*) Das zur Bereitung des Toluidins verwendete Toluol war aus Steinkohlentheeröl dargestellt, in welchem nach neuen Untersuchungen des Hrn. Charles Mansfield dieser Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge enthalten ist.

$$C_{14}\ H_{6}\ N_{2} = Cy,\ C_{14}\ H_{6}\ N$$

zusammengesetzt ist, nachgewiesen zu haben.

Cyancumidin.

Mit noch gröſserer Leichtigkeit liefert das Cumidin, welches kürzlich von Herrn Nicholson *) in meinem Laboratorium studirt worden ist, die entsprechende Cyanverbindung. Die mit Cyan gesättigte Alkohollösung setzt schnell lange Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden, in welchem sie viel löslicher ist als die beiden vorhergenannten Cyanbasen. Das Cyancumidin bildet mit Salzsäure ein so schwer lösliches Salz, daſs die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Kali nicht einmal getrübt wird.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

0,1308 Grm. Cyancumidin gaben 0,3565 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.

Die aus diesen Versuchszahlen resultirenden Procente entsprechen genau der Formel :

$$C_{20}\ H_{13}\ N_{2} = Cy,\ C_{18}\ H_{13}\ N,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

			Theorie		Versuch
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	74,53	74,33
13	»	Wasserstoff	13	8,07	8,32
2	»	Stickstoff	28	17,40	17,35
1	»	Cyancumidin	161	100,00	100,00.

Auſser den genannten Basen habe ich noch das Nicotin und Leucolin mit Cyan behandelt. Diese beiden Basen, obwohl in vieler Beziehung der obigen Gruppe auſserordentlich nahe stehend, scheinen indessen nichtsdestoweniger einer andern Gruppe anzugehören. Eine sehr groſse Anzahl wohlcharacterisirter Zersetzungsproducte, die sich mit gleicher Leichtigkeit aus dem Anilin, Toluidin und Cumidin darstellen lassen, habe ich vergeblich aus dem Nicotin und Leucolin hervorzubringen gesucht.

*) Diese Annal. Bd. LXV. S. 58.

Auch gegen Cyangas verhalten sich diese Körper anders. Die Alkohollösungen setzen schnell ein braungefärbtes Product ab, welches aber weder krystallinisch ist, noch basische Eigenschaften zeigt. Ich habe diese Erscheinungen nicht quantitativ verfolgt.

Die Darstellung der in dieser Abhandlung beschriebenen basischen Verbindungen bietet einen der ersten Fälle, in welchem wir eine *organische Base* mit einem andern Körper sich *vereinigen* sehen, dessen Gegenwart auf ihre Sättigungscapacität ohne Einflufs bleibt. Die Existenz derartiger Verbindungen war vorauszusehen; es durfte mit Sicherheit erwartet werden, dafs den Basen eine Verbindungsweise nicht abgehen würde, welche wir bei den organischen Säuren so häufig beobachten. Seit Prof. Liebig *) in der Mandelsäure die erste organische Säure dieser Art kennen lehrte, welche durch Bildungs- und Zersetzungsweise als eine bittermandelölgepaarte Ameisensäure sich erwies, bis zu dem Zeitpuncte, wo wir in Dessaignes **) Händen die Hippursäure in Glycocoll und Benzoësäure zerfallen sahen, sind wir mit einer so grofsen Anzahl *gepaarter organischer Säuren* bekannt geworden, dafs diese Verbindungsweise jetzt als eine ganz gewöhnliche betrachtet werden kann. *Gepaarte organische Basen* existiren sicher in ebenso grofser Mannichfaltigkeit und zu der Gruppe, welche die vorstehende Abhandlung enthält, wird der Fortschritt der Wissenschaft schnell reichen Zuwachs hinzufügen. Ich will hier vorläufig bemerken, dafs mich das Studium der Einwirkung des Chlor- und Bromcyans auf das Anilin mit einer Reihe prachtvoller Alkaloïde bekannt gemacht hat, welche ebenfalls zu dieser Klasse gerechnet werden müssen. In diesen Verbindungen, die ich demnächst ausführlich beschreiben will, hat sich dem basischen Anilinatom

*) Diese Annal. Bd. X. S. 1.

**) Ebendaselbst Bd. LVIII. S. 322.

nicht nur Cyan, wie in dem Cyananilin, sondern neben dem Cyan noch eine andere sehr complicirte Verbindung hinzugesellt, so dafs das Gesammtgewicht des Paarlings das Aequivalent des Anilins beträchtlich übersteigt.

An das Vorhergehende reihen sich einige Bemerkungen, welche hier eine geeignete Stelle finden. Ohne auf die Frage, ob die Basen Ammoniak oder Amidverbindungen sind, in diesem Augenblick eingehen zu wollen, kann ich nicht umhin, auf die Beziehung hinzuweisen, in welcher die Darstellung der genannten Cyanbasen mit einigen Ideen steht, die jüngst über die Constitution der Alkaloïde im Allgemeinen laut geworden sind, um so mehr, da theilweise meine eignen Arbeiten der Ausgangspunct derselben gewesen sind.

Die Ansicht über den directen Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und Sättigungscapacität der organischen Basen, welche sich aus Liebig's frühesten Versuchen über diesen Gegenstand zu ergeben schien, verlor ihre volle Bedeutung mit der Entdeckung von Alkaloïden, deren Atom mehr als ein Aequivalent Stickstoff enthält. Liebig's Untersuchungen über das Melamin, das Ammelin und Ammelid liefsen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Seit jener Zeit hat sich die Zahl der stickstoffreicheren Basen noch beträchtlich vermehrt. Eine Beziehung zwischen der Sättigungscapacität und dem Stickstoffgehalt blieb nichtsdestoweniger wahrscheinlich und die Chemiker fingen jetzt an, sich den Stickstoff in diesen Basen in zweierlei Form zu denken. Fast in allen Fällen wurde ein Theil des Stickstoffgehaltes, der die basischen Eigenschaften bedingende, in der Form von *Amid* oder *Ammoniumoxyd*, *Ammoniak* angenommen, während man über die Verbindungsform des andern Theiles keine so bestimmte Ansicht zu fassen vermochte. In dem Harnstoff z. B. glaubten einige Chemiker ein anomales cyansaures Ammoniumoxyd zu erblicken, während er Andern als die Ammoniakverbindung eines stickstoffhaltigen organischen Oxyds, des Urenoxyds erschien.

In dem *Nitranilin*, welches ich mit Dr. Muspratt beschrieben habe, sind ebenfalls zwei Aequivalente Stickstoff enthalten und es kann hier über die Verschiedenheit der Form, in welcher sich der Stickstoff dieser Base befindet, kein Zweifel obwalten. Unabhängig von jeder besonderen Meinung über die Natur des Anilins war es klar, dafs die Hälfte des Stickstoffs im Nitranilin in Form einer Sauerstoffverbindung als salpetrige Säure oder als Untersalpetersäure angenommen werden mufs, während die andere Hälfte dem ursprünglichen Anilinatom angehört. Auf die Zusammensetzung des Nitranilins hin hat nun Fresenius *) eine allgemeine Ansicht über die Constitution der organischen Basen entwickelt. Nach dieser Ansicht haben alle Alkaloïde, deren Atom mehr als ein Aequivalent Stickstoff enthält, eine dem Nitranilin analoge Zusammensetzung, sie müssen als einfache Basen angesehen werden, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch äquivalente Mengen eines Stickstoffoxyds ersetzt sind. Das Willkührliche einer solchen Ansicht mufs Jedermann einleuchten. Was berechtigt uns, in einer ganzen Klasse von Körpern einen Theil des Stickstoffs in dieser besonderen Form anzunehmen, deren Auftreten in der organischen Natur bis jetzt nicht nachgewiesen worden ist? Unter allen künstlich dargestellten Basen weichen keine in ihren physikalischen Eigenschaften mehr von den natürlichen ab, als gerade die Gruppe, zu welcher das Nitranilin gehört. Die Darstellung des Cyananilins zeigt deutlich, dafs dieser additionelle Stickstoff ebensowohl und selbst viel wahrscheinlicher in der Form einer Cyanverbindung vorhanden seyn kann. Fresenius betrachtet das Strychnin z. B. als eine Untersalpetersäureverbindung; mit genau demselben Rechte könnte jeder andere sie als eine Cyanverbindung ansehen. Von den drei Formeln:

---

*) Diese Annal. Bd. LXII. S. 149.

$$C_{44}\ H_{23}\ N_2\ O_4$$
$$C_{44}\ \left.\begin{matrix} H_{23} \\ NO_4 \end{matrix}\right\} N$$
$$C_{42}\ H_{23}\ N\ O_4,\ C_2\ N$$

hat die erste sicherlich den meisten Werth, weil sie jede besondere Ansicht über die bis jetzt unermittelte Natur dieses Körpers ausschliefst.

In einer so reichen Klasse von Verbindungen, wie die organischen Basen, mufs sicherlich eine gröfsere Mannichfaltigkeit erwartet werden, als sie die Ansicht meines Freundes Fresenius zugeben will. Möglich, dafs einige natürliche Basen Stickstoffoxyd enthalten und angenommen, dafs manche derselben Cyanverbindungen sind, so lassen sich doch noch zahllose andere Verbindungsweisen voraussetzen. — In welcher Form der Stickstoff in einer Base vorhanden ist, kann einzig und allein durch gründliches Studium ihrer Zersetzungsproducte ermittelt werden. Die Existenz von Cyan in dem Cyananilin ergibt sich ohne Weiteres aus der Bildungsweise dieses Körpers; aber auch wenn diese Base aus einer Pflanze wäre abgeschieden worden, ihr Verhalten zu Zersetzungsmitteln — welches ich in den vorstehenden Zeilen kaum berührt habe — hätte sie ohne Schwierigkeit als eine Cyanverbindung zu erkennen gegeben.

Eine detaillirte Untersuchung der Metamorphosen natürlicher Basen ist der Kostbarkeit dieser Substanzen halber mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Allein es ist kaum ein Feld in der organischen Chemie, dessen Bebauung reichere Ernte verspräche. Die Erfolge, mit welchen die wenigen bis jetzt angestellten Versuche gekrönt worden sind — die Darstellung des Leucolins aus den Basen der Chinarinde und die Spaltung des Piperins in Anilin und eine stickstofffreie organische Säure berechtigen in der That zu den kühnsten Erwartungen.

Analyse des unterschwefligsauren Chinins; von *Carl M. Wetherill.*

Ueber die Zusammensetzung, sowie über das Atomgewicht des Chinins sind die Chemiker noch immer verschiedener Meinung. Was erstere betrifft, so ergiebt sich aus den Versuchen Liebig's und Regnault's das relative Atomverhältnifs : $C_{20} H_{12} NO_2$, während Laurent's Analysen das Verhältnifs : $C_{19} H_{11} NO_2$ ergaben. Bezeichnet man nun dieses Verhältnifs, sey es das eine oder das andere, mit Ch, so ist es unzweifelhaft, dafs folgende zwei Reihen von Chininsalzen existiren :

$$Ch + ClH \text{ und } 2\,Ch + ClH$$
$$Ch + HO,\ SO_3 \text{ und } 2\,Ch + HO\ SO_3$$
$$Ch + ClH + Pt\,Cl_2;$$
$$3\,(Ch + HO),\ PO_5 \text{ etc.}$$

Regnault, sowie Laurent, nehmen nun an, dafs die Salze Ch + HO, SO_3 etc. saure Salze seyen und dafs die neutralen Salze durch die Formel: 2 Ch + HO, SO_3 ausgedrückt würden, während nach der Ansicht Liebig's gerade umgekehrt die ersteren die neutralen Salze, letztere aber basische Salze sind. Die Analyse des Platin-Doppelsalzes, das nach der Ansicht von Regnault abweichend von allen anderen ähnlichen Salzen, 2 Atome Platinchlorid enthalten müfste, sowie namentlich die in neuester Zeit veröffentlichten Versuche von Anderson über das phosphorsaure Chinin lassen die Ansicht Liebig's als die richtige erscheinen.

Folgende Versuche, welche ich unter der Leitung des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt habe, gebe ich als Beitrag zur Lösung der Frage über das relative Atomverhältnifs des Chinins, da sie natürlich in Betreff der anderen Frage nichts entscheiden können.

Wenn man, nach Winkler*), zu einer Lösung von salzsaurem Chinin eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bringt,

*) Jahrbuch für pract. Pharm. XV. 281.

so entsteht ein flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Dieser Niederschlag, unterschwefligsaures Chinin, wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf in warmem Alkohol gelöst, woraus er beim Erkalten in durchscheinenden, prachtvoll krystallisirten Nadeln sich absetzt, die beim Erwärmen auf 100° Krystallwasser verlieren und zu Pulver zerfallen, welches in der Wärme äufserst elektrisch ist. Die Reactionen dieser Substanz sind die der unterschwefligen Säure und des Chinins.

Nach dem Trocknen bei 100° gab es bei der Analyse :

I. 0,3885 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8760 Grm. Kohlensäure und 0,2375 Grm. Wasser.

II. 0,4345 Grm. Substanz, 0,9755 Grm. Kohlensäure und 0,2610 Grm. Wasser.

III. 0,4025 Grm. Substanz 0,9055 Grm. Kohlensäure.

Der Schwefelgehalt wurde durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Fällung mit Chlorbarium bestimmt.

IV. 0,7455 Grm. gaben 0,4615 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,7805 „ „ 0,4844 „ „ „

VI 0,3865 „ „ 26 CC. Stickstoff bei 6°,5 C. u. 76,93 M. Barometerstand.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	61,49	61,22	61,34	„	„	„
Wasserstoff	6,79	6,65	„	„	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	„	8,30
Schwefel	„	„	„	8,49	8,50	„

Berechnet man hiernach das Verhältnifs der Atome, indem man, gestützt auf die Reactionen des Salzes, die Säure $S_2\ O_2$ darin annimmt, so findet man dasselbe :

$C_{38,49}\ H_{25,29}\ N_{2,28}\ O_{7,12}\ S_2$ oder in ganzen Zahlen :

$C_{38}\ H_{24}\ N_2\ O_4,\ HO\ S_2\ O_2$, welcher Formel folgende procentische Zusammensetzung entspricht :

	Aeq.	berechnet		Mittel der Analysen
Kohlenstoff	38	228	61,79	61,35
Wasserstoff	25	25	6,77	6,72
Stickstoff	2	28	7,59	8,30
Sauerstoff	7	56	15,18	15,13
Schwefel	2	32	8,67	8,50
		369	100,00.	100,00.

Aus diesen Analysen ergiebt sich demnach, dafs das Chinin in der That 38 oder 19 Atome Kohlenstoff, wie auch Laurent gefunden, enthält, dafs aber die Zahl der Wasserstoffatome 24 oder 12 und nicht 22 oder 11 zu betragen scheint.

Zur Bereitung des analysirten Salzes wurde käufliches salzsaures Chinin benutzt. Dasselbe enthielt, nach einem damit angestellten Versuch, nur eine geringe Spur von Cinchonin.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf den Aldehyd;

von Dr. *H. Weidenbusch.*

Bei der Wichtigkeit, die der Aldehyd als Prototyp einer ganzen Klasse ähnlicher zusammengesetzter Körper in neuerer Zeit erlangt hat, ist sein chemisches Verhalten und die Producte seiner Zersetzung noch nicht so hinreichend bekannt, als es zu wünschen wäre. Wenn es mir auch leider nicht gelungen ist, nähere Aufschlüsse über die Entstehung des sogenannten Aldehydharzes gegeben zu haben, so sind die übrigen Resultate meiner Untersuchung doch immer einige Prämissen mehr zu einem späteren Schlufs. Ich unternahm diese Arbeit in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig und mit dessen gütiger Beihülfe.

a. *Einwirkung der Alkalien auf den Aldehyd.*

Seitdem Liebig bei Gelegenheit der ersten Untersuchungen über den Aldehyd, die er im Jahr 1835 Bd. 14 S. 133 der Annal. der Pharm. veröffentlichte, das Aldehydharz fand und beschrieb, ist nichts Weiteres von Belang über diesen Procefs bekannt geworden. Liebig gibt an, dafs bei der Einwirkung von Alkali auf Aldehyd sich ein stechender Geruch entwickle, gleichzeitig erhitze sich die Flüssigkeit, färbe sich gelb und scheide ein Harz aus, was in seiner Zusammensetzung so unbeständig sey, dafs sich darauf keine Formel berechnen lasse. Von der Richtigkeit dieses Verhaltens hat jeder Chemiker Gelegenheit sich zu überzeugen, da Kali als Reagens auf Aldehyd allgemein angewendet wird und dem Silberoxydsalz darum vorzuziehen seyn möchte, weil letzteres nur nach Uebung und einem richtigen Verhältnifs zwischen Silbersalz, Aldehyd und Ammoniak ein befriedigendes Resultat gibt.

Nach zahllosen Versuchen mufste auch ich abstehen, diesen harzartigen Körper zur Analyse rein zu erhalten. Der Grund davon ist mir zwar bekannt geworden, ohne dafs ich ihn jedoch beseitigen konnte. Der oben erwähnte stechende Geruch gehört nämlich einem flüchtigen ölartigen Körper an, der zwar isolirt werden kann, der sich aber an der Luft so rasch verändert, dicker und harziger wird, dafs seine Analyse keinen Erfolg gehabt hätte. Diefs Oel geht zuletzt ganz in ein Harz über, was aber nicht identisch mit dem eigentlichen Aldehydharz zu seyn scheint. Es ist goldgelb, dickflüssig, von nicht unangenehmem, zimmtartigem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser. Salpetersäure führt es rascher in den Zustand über, in den es durch die Luft auch übergeht. Es hängt diefs Oel dem Harze ganz unzertrennlich an, so dafs man das Harz tagelang kochen kann, ohne dafs es den Geruch verliert.

Das Harz ist ein feurig orangegelbes Pulver, beim längeren Trocknen bei 100° wird es blasser, es löst sich, wie das Oel, in Weingeist, Aether und etwas in Wasser. Alkalien lösen es kaum. Concentrirte Schwefelsäure löst es theilweise, Wasser fällt es wieder aus. Chlorgas entfärbt es, wenn es in Weingeist gelöst, damit in Berührung kommt, schon durch wenige Blasen vollständig, so dafs Wasser ein schneeweifses Pulver fällt, doch enthält der Niederschlag schon Chlor.

Uebereinstimmende Analysen gaben mir von dem möglichst gereinigten Harz :

76,40 pC. Kohlenstoff, 7,97 pC. Wasserstoff, 21,63 pC. Sauerstoff.

Entzündung des Harzes, wie sie Liebig beobachtete, ist mir nie vorgekommen.

Es war nicht zu bezweifeln, dafs die Entstehung des sauerstoffarmen Harzes, an die gleichzeitige Entstehung sauerstoffreicherer Verbindungen, als der Aldehyd ist, gebunden seyn mufste. Diese Säuren fanden sich an das Alkali gebunden in der Flüssigkeit vor. Dieselbe wurde, von dem Harzkuchen getrennt, so lange im Sieden erhalten, als sie noch stark roch und dann in einer Retorte mit Schwefelsäure zerlegt. Das Destillat reagirte stark sauer. Es wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft. Bei hinlänglicher Concentration hatten sich in der Flüssigkeit lange regelmäfsige Nadeln gebildet, die sogleich als essigsaures Natron erkennbar waren. Durch Zerlegung mit salpetersaurem Silberoxyd stellte ich daraus das essigsaure Silberoxyd dar und bestimmte darin nur den Silbergehalt :

0,2230 Grm. Subst. gaben 0,1440 Grm. Silber, entsprechend 64,57 pC., die Theorie erheischt 64,88 pC.

Die von den Krystallen des essigsauren Natrons abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft. Sie färbte sich dabei brauner und liefs die Gegenwart der Aldehydsäure vermuthen. Das rückständige Salz reducirt die Silber- und Quecksilbersalze mit schwachem Aufbrausen, wodurch zwar die Ameisensäure

wahrscheinlich, die Abwesenheit der Aldehydsäure aber nicht angedeutet wurde. Ich zersetzte daher das Natronsalz mit Schwefelsäure, destillirte die Flüssigkeit ab, und band die Säure an Bleioxyd.

Das in Nadeln auskrystallisirende Bleisalz wurde mit Weingeist ausgewaschen und zur Bestätigung der Ameisensäure darin das Bleioxyd bestimmt.

0,1950 Grm. Subst. gaben 0,1965 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Diefs entspricht 0,1455 Bleioxyd oder 74,61 pC. Die Rechnung verlangt 75,15 pC.

Das ameisensaure Bleioxyd, was mit Weingeist gewaschen wurde, um es rein darzustellen, gab an diesen essigsaures Bleioxyd ab. Es scheint demnach kaum einem Zweifel zu unterliegen, dafs acetylige Säure ein Zersetzungsproduct des Aldehyds durch Alkalien ist, die nur defshalb nicht als solche isolirbar ist, weil sie mit Ameisensäure gemeinschaftlich vorkommt und beim Kochen beider Säuren mit Quecksilberoxyd neben Zerstörung der Ameisensäure in Essigsäure übergeht. Von der Abwesenheit der Essigsäure in der Lauge hatte ich mich vorher überzeugt.

b. *Einwirkung der Säuren auf Aldehyd.*

α. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Ueber die Art der Zersetzung des Aldehyds durch Säuren war uns soviel als Nichts bekannt, man wufste kaum mehr, als dafs er sich mit Schwefelsäure schwärzt und mit Salpetersäure in Essigsäure verwandelt. Beide Säuren benutzte ich ebenfalls zu meinen Versuchen, die insofern merkwürdige Resultate gaben, als die Zahl der sogenannten katalytischen Processe hierdurch wieder vermehrt wurde. Kommt reiner, etwa mit der Hälfte seines Vol. Wasser gemischter Aldehyd mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammen, wobei das Gefäfs zweckmäfsig unter 0° erkältet wird, so scheiden sich nach kurzer Zeit am Boden

des Kolbens feine nadelförmige Krystalle aus, und die darüber stehende Flüssigkeit hat ihren Aldehydgeruch und ihre Mischbarkeit mit Wasser verloren. Die Krystalle konnte ich selbst aus viel Aldehyd nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten, jedoch deuten alle Versuche und Reactionen, die ich damit anstellte, auf den von Liebig (Ann. Bd. 14, S. 141) beschriebenen Metaldehyd, und zwar auf die unschmelzbare Modification hin.

Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgenommen, mit Wasser geschüttelt, das den etwa noch unzersetzten Aldehyd aufnimmt, oben auf schwimmt die Flüssigkeit, die mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt wird. Die ersten Portionen des Rectificats enthalten noch Aldehyd, die letzteren sind zur Analyse rein.

I. 0,3138 Grm. Substanz gaben 0,6230 Grm. Kohlensäure und 0,2575 Grm. Wasser.

II. 0,4630 Grm. Substanz gaben 0,9265 Grm. Kohlensäure und 0,3815 Grm. Wasser.

Diefs berechnet sich auf 100 Theile :

			Theorie	gefunden	
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	54,55	54,15	54,35
4 „	Wasserstoff	4	9,09	9,13	9,11
2 „	Sauerstoff	16	36,36	36,72	36,54
		44	100,00	100,00	100,00.

Die Dampfdichtebestimmung gab als Controle der Analyse :

Ballon mit trockener Luft	28,2910
Barometerstand	27″ 3‴
Thermometer	18° C.
Capacität des Ballons . .	152 CC.
Ballon mit Dampf . . .	28,6365
Thermometerstand . . .	175°.

Hiernach spec. Gew. des Dampfes = 4,5830. Nach der Berechnung :

3	Vol.	Kohlenstoffdampf	2,52837
6	„	Wasserstoffgas .	0,41280
$1\frac{1}{2}$	„	Sauerstoffgas .	1,65390
			4,59507

wäre diese berechnete Zahl, die mit der gefundenen fast ganz übereinkommt. Hiernach stellt sich eine überraschende Aehnlichkeit mit dem von Fehling (Ann. d. Chemie Bd. 27, S. 321) beschriebenen Körper heraus. Doch unterscheiden sich beide wesentlich durch ihr chemisches Verhalten, soweit ich es ohne den Fehling'schen Körper dargestellt zu haben, vergleichen konnte. Die neue Modification hat folgende Eigenschaften. Sie ist dünnflüssig, wasserhell, von eigenthümlich aromatischem Geruch und brennend scharfem Geschmack, in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser löslich, siedet bei 125° und destillirt unverändert über, geht sowohl für sich, als mit Wasser rasch in eine Säure über, indem die Flüssigkeit im Wasser allmählig verschwindet, sich in diesem löst; nicht selten scheiden sich sogar aus dem Wasser Krystalle ab. Durch Kali wird sie nicht verändert. Ganz besonders merkwürdig aber ist: dafs, wenn man diese Flüssigkeit mit einer Spur Schwefelsäure *erwärmt*, sie dann wieder in Aldehyd übergeht; dieselbe Säure, die also in niederer Temperatur den Aldehyd in diesen Körper verwandelt, bewirkt in höherer Temperatur die Rückverwandlung in Aldehyd. Ebenso verhält sich Salpetersäure. Es kann demnach unmöglich die Wirkung dieser Säuren eine andre als blos dynamische seyn; ich glaube nicht, dafs ein anderes Beispiel existirt, wo eine solche Rückverwandlung bei gleichbleibenden chemischen Verhältnissen vor sich gegangen wäre. Die Säuren finden sich unverändert in den Flüssigkeiten durch Reagentien wieder.

Die Säure, in welche diese neue Modification des Aldehyds übergeht, ist mir zur Zeit noch unbekannt. Sie entsteht nur durch Aussetzen an die Luft, nicht durch Alkalien oder Oxydationsmittel. Alkalien sind, wie es scheint, ohne alle Wirkung

auf die Flüssigkeit. Durch Sättigen der kleinen Menge an der Luft gesäuerter Flüssigkeit, erhielt ich ein Barytsalz, was krystallisirt, leicht löslich in Wasser ist, Silbersalze leicht reducirt, mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen weifsen Niederschlag gibt. Ersterer wird durch Erhitzen zu Metall reducirt, letzterer bleibt auch beim Kochen weifs

β. Schwefelwasserstoffsäure.

Durch die Arbeiten Liebig's und Wöhler's über das Thialdin wurde bereits ein wesentlicher Schritt zur Kenntnifs dieser Verbindungen gethan. Ich untersuchte nur die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf reinen Aldehyd.

Läfst man durch ein Gemisch von Aldehyd und Wasser anhaltend einen Strom von Schwefelwasserstoff streichen, so trübt sich die Flüssigkeit und bei vollkommener Sättigung setzt sich am Boden des Gefäfses ein dickflüssiges, wasserhelles Oel ab. Man mufs sehr anhaltend einleiten, indem sich das Oel nicht leicht aus einem unvollständig gesättigten Wasser absetzt. Durch Decantiren wird es vom Wasser getrennt und im luftleeren Raume der letzten Spur von Wasser beraubt, da es sich mit Chlorcalcium und andern Entwässerungsmitteln, selbst in der Kälte schon zersetzt. Bei Chlorcalcium entsteht unter Entwicklung von Aldehyd Schwefelcalcium

Das Oel stellt so eine dickflüssige wasserhelle Flüssigkeit dar, von heftigem, unangenehmem Knoblauchgeruch, der Händen und Kleidern lange und hartnäckig anhängt. In Wasser ist es etwas, leicht in Alkohol und Aether löslich, mit fetten und ätherischen Oelen mischbar. Obgleich es erst bei 180° zu sieden anfängt, so verdunstet es doch rasch und erfüllt alle Räume mit seinem unerträglichen Geruch. In einer Retorte erhitzt, kommt es bei 180° zum Sieden, der Siedepunct steigt, unter Bräunung des Oels fortwährend, und zuletzt bleibt in der Retorte eine braune schmierige Masse, die beim Erkalten zu einem Kuchen

von Krystallen erstarrt. Auf diese Krystalle komme ich weiter unten zurück. Das spec. Gew. des Oels ist 1,134.

Die Analyse wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt, indem das Oel in kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen in die Verbrennungsröhre eingeführt wurde. Der Schwefelgehalt wurde durch salpetersaures Silber bestimmt, mit dem aller Schwefel Schwefelsilber bildet.

I. 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,1785 Grm. Wasser.

II. 0,1710 Grm. Substanz gaben 0,6995 Grm. Schwefelsilber.

III. 0,6710 Grm. Substanz gaben 0,8892 Grm. Kohlensäure und 0,4050 Grm. Wasser.

IV. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,5530 Grm. Schwefelsilber.

Diefs gibt in 100 Theilen:

		Theorie	Versuch	
12 Kohlenstoff	72	36,54	36,37	36,14
13 Wasserstoff	13	6,59	6,67	6,70
7 Schwefel	112	56,35	56,43	56,74
	197	99,49	99,47	99,58.

Es geht aus dieser Analyse hervor, dafs sich das Oel $C_{12}\ H_{13}\ S_7$ betrachten läfst, als bestehend aus 3 Aeq. Aldehyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist + 1 Aeq. Schwefelwasserstoff. Sein chemisches Verhalten bestätigt diese Annahme vollkommen.

Setzt man dem Oel einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so erstarrt dasselbe augenblicklich zu einer weifsen krystallinischen Masse, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Mehr Schwefelsäure löst diese Krystalle unter vorübergehender Bräunung auf, Wasser fällt dieselben aber wieder aus. Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt auch Salzsäure, die, wenn sie gasförmig durch das Oel streicht, dasselbe zu einem compacten Krystallkuchen erstarren macht. Auch in diesem Körper ist kein Sauerstoff, sondern an dessen Stelle Schwefel. Letzterer aber

geht mit Silbersalz nicht vollständig in Schwefelsilber über, vielmehr verbindet sich die krystallinische Masse mit salpetersaurem Silber zu einem Salz von bestimmter Zusammensetzung. Der Schwefel wurde daher bestimmt, indem die Substanz mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron gemischt, in einer Verbrennungsröhre erhitzt wurde. Die Methode ist bereits bekannt.

I. 0,1620 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2345 Grm. Kohlensäure und 0,1035 Grm. Wasser, 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,7025 Grm. schwefels Baryt.

II. 0,2270 Grm. Substanz gaben 0,3300 Grm. Kohlensäure und 0,1420 Wasser.

0,3986 Grm. Substanz gaben 1,5662 Grm. schwefels. Baryt.

Diefs gibt in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden	
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	40,00	39,44	39,64
4 „	Wasserstoff	4	6,67	7,10	6,87
2 „	Schwefel	32	53,33	53,05	53,40.
		60	100,00	99,59	99,91.

Aus diesen Analysen folgt, dafs dieser Körper wirklich aus dem Oele entsteht, indem sich davon 1 Aeq. Schwefelwasserstoff trennt :

$$C_{12}\ H_{13}\ S_7 - HS = C_{12}\ H_{12}\ S_6 \text{ oder } 3\ (C_4\ H_4\ S_2).$$

Es verhält sich demnach dieser Körper zu dem Aldehyd, wie das Mercaptan zu dem Alkohol, und ich will ihn daher auch vorläufig Acetylmercaptan nennen, wenn er sich gleich gegen Quecksilberoxyd ganz indifferent verhält.

Die Eigenschaften desselben sind : Er krystallisirt in blendend weifsen, glänzenden Nadeln, von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, dieselben fangen schon bei 45° an zu sublimiren und erscheinen dann in schneeflockigen, lockeren Massen. Die Krystalle lösen sich in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser und destilliren mit letzterem über, auf dem sie schwimmen. Aus seinen weingeistigen Auflösungen krystal-

lisirt der Körper zuerst an den Wänden der Gefäfse in schönen Dendriten.

Er entsteht aus dem Oel noch auf andre Weise. Die braunen Krystalle, von denen bei der Erhitzung des Oels die Rede war, sind derselbe Körper; ebenso entsteht er, wenn das mit Oel gesättigte Wasser an der Luft steht. Es entweicht in diesem Falle Schwefelwasserstoff und der Acetylmercaptan scheidet sich aus. Durch neues Einleiten von Gas geht er wieder in Oel über.

Stellt man das Oel in einem Uhrglas über Schwefelsäure in eine Glasglocke, so bräunt sich die Säure und das Innere der Glocke bedeckt sich nach und nach vollständig mit den Krystallen des Acetylmercaptans. Daher läfst sich das Oel auf diesem Wege nicht entwässern.

Wenige Blasen Chlor in das Oel eingeleitet, wirken wie Salzsäure und Schwefelsäure, d. h. sie scheiden ebenfalls $C_4 H_4 S_2$ daraus ab, nur verschwindet bei mehr Chlor dieser Körper wieder, indem eine ölartige Flüssigkeit von furchtbarem Geruch entsteht, die ohne Zweifel Chlor und Schwefel enthält.

Wird Ammoniakgas in das Oel geleitet, so wird unter Austritt von 3 Aeq. Schwefelwasserstoff und Eintritt von 3 Aeq. Ammoniak Thialdin gebildet, offenbar entsteht dabei vorübergehend der Paarling im Thialdin $C_{12} H_{10} S_4$, der mit Ammoniak die Base bildet. Der heftige Geruch des Oels geht bei dem Einleiten von Ammoniak in den des Aldehydammoniaks über, die Flüssigkeit trübt sich milchig und nach vielen Tagen erheben sich aus dem Oel die schönen Rhomben des Thialdins. Zur Analyse diente mir das salzsaure Salz, was ich dadurch rasch erhielt, dafs ich in das mit Ammoniak gesättigte Oel, nachdem ich es in Aether gelöst, salzsaures Gas leitete. Das salzsaure Thialdin fiel als in Aether unlöslich nieder.

0,5731 Grm. Substanz gaben 0,7520 Grm. Kohlensäure und 0,3700 Grm. Wasser.

0,2750 Grm. Substanz gaben 0,3022 Grm. Platinsalmiak.

0,2750 Grm. Substanz gaben 0,6775 Grm. Schwefelsilber.
0,2750 Grm. Substanz gaben 0,1950 Grm. Chlorsilber.
Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung :

				Theorie	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	36,10	35,73
14	„	Wasserstoff	14	7,02	6,90
1	„	Stickstoff	14	7,02	7,16
4	„	Schwefel	64	32,09	31,79
1	„	Chlor	35,4	17,77	17,53
			199,4	100,00	99,01.

Der Acetylmercaptan wird durch Ammoniak und Kali nicht afficirt und verhält sich überhaupt neutral. Mit Salpetersäure übergossen braust er stark auf, zersetzt sich und liefert wahrscheinlich dem Mercaptan und Amylmercaptan analog, eine gepaarte Schwefelsäure, die ich jedoch nicht weiter verfolgte. Nur mit salpetersaurem Silberoxyd ist es mir gelungen, eine Verbindung zu Stande zu bringen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Acetylmercaptan in Weingeist, mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein ziemlich dicker, weifser Niederschlag, der schnell seine Farbe ändert. Wird derselbe erhitzt, so schwindet er stark zusammen, indem schwarze Flocken von Schwefelsilber zu Boden fallen und in dem heifsen Alkohol ist die Silberverbindung gelöst, die kochend abfiltrirt wird. Sie scheidet sich sogleich, schon theilweise auf dem Filter, in perlmutterglänzenden Flittern ab, die sich nach längerer Zeit zu einem weichen Niederschlag am Boden des Gefäfses ablagern. Es ist daher gut, um das zu rasche Ausscheiden der Krystalle zu hindern, den Weingeist etwas mit Wasser zu verdünnen, da das Salz in solchem leichter löslich ist. Man spült sie mit Weingeist ab, und erhält sie so schon zur Analyse rein genug.

Da die vorläufige Prüfung ergab, dafs der Körper Salpetersäure enthielt, so wurde die Analyse in folgender Art ausgeführt :

Der Körper wurde in Wasser gelöst, in dem er sehr leicht löslich ist, und dieser Lösung Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Das gefällte Silberoxyd wurde abfiltrirt, in Chlorsilber verwandelt und hieraus das Silber berechnet. Das Filtrat enthielt den salpetersauren Baryt + überschüssigen Baryt. Es wurde Kohlensäure eingeleitet, der kohlensaure Baryt abfiltrirt, aus dem reinen salpetersauren Baryt durch Schwefelsäure der Baryt gefällt und aus diesem die Salpetersäure berechnet.

Die Bestimmung der organischen Bestandtheile geschah wie bei dem reinen Acetylmercaptan.

I. 0,1630 Grm. Substanz gaben 0,0810 Grm. Kohlensäure und 0,0520 Wasser.

0,2370 Grm. Substanz gaben 0,3150 Grm. schwefels. Baryt.

0,6988 Grm. Substanz gaben 0,3870 Grm. Chlorsilber.

0,6988 Grm. Substanz gaben 0,3129 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1445 Grm. Salpetersäure.

II. 0,1802 Grm. Substanz gaben 0,0894 Grm. Kohlensäure und 0,0480 Grm. Wasser.

0,2190 Grm. Substanz gaben 0,2965 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,0407 Schwefel.

0,3620 Grm. Substanz gaben 0,1988 Grm. Chlorsilber.

0,3620 Grm. Substanz gaben 0,1625 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,0575 Salpetersäure.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

				Theorie	gefunden	
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	13,84	13,49	13,52
12	„	Wasserstoff	12	2,31	2,45	2,77
6	„	Schwefel	96	18,46	18,26	18,53
2	„	Silberoxyd	232	44,63	44,77	44,59
2	„	Salpetersäure	108	20,76	20,88	20,86
			520	100,00	99,85	100,37.

Nach dieser Analyse kann die Verbindung betrachtet werden als entstanden aus 3 (C_4 H_4 S_2) + 2 AgO NO_5, oder in ihrem einfachsten Ausdruck wäre sie C_6 H_6 S_3 + AgO NO_5. Ihr chemisches Verhalten spricht für erstere Zusammensetzung und das Atomgewicht derselben bestätigt grade die rationelle Formel des Acetylmercaptans, bestehend aus C_4 H_4 S_2. Derselbe spielt in der Silberverbindung die Rolle einer schwachen Basis, die durch stärkere Basen ausgeschieden wird. Er erscheint dann in seiner gewöhnlichen Krystallgestalt an der Oberfläche der Flüssigkeit. In seiner Bildung und äufseren Form zeigt dieses Salz viele Aehnlichkeit mit dem von Liebig entdeckten, was durch salpetersaures Silber in einer Lösung von Aldehydammoniak hervorgebracht wird. So wie dieses in seiner wässerigen Lösung zur Trockne verdampft, sich zersetzt und Silberoxyd abscheidet, so zersetzt sich auch die neue Silberverbindung beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung, indem schwarzes Schwefelsilber zu Boden fällt. Eigenthümlich ist die Art der Verbindung immerhin, denn es existirt kein anderes Beispiel, wo eine Sauerstoffsäure, für die hier das salpetersaure Silber gelten mufs, mit einer Schwefelbase, die hier der Acetylmercaptan ist, eine Verbindung eingegangen wäre.

Aufser den schon angegebenen Eigenschaften des Silbersalzes sind noch folgende zu erwähnen: Es stellt ein zartes, aus feinen Krystallflittern bestehendes, weifses Pulver dar, was sich am Licht dunkler färbt, und riecht wie der Acetylmercaptan. Für sich erhitzt, gibt es salpetrige Säure aus und schwärzt sich wahrscheinlich unter Bildung von Schwefelsilber. Mit Alkalien in einer Retorte zersetzt, sublimirt oder destillirt der Acetylmercaptan über. Er ist nur in kochendem absolutem Alkohol löslich und in kaltem um so leichter löslich, je verdünnter der Alkohol ist.

Zum Schlufs erlaube ich mir an den Acetylmercaptan noch einige Betrachtungen anzuknüpfen: Bekanntlich erhielten Löwig

und Weidmann durch Zersetzung des Oels vom ölbildenden Gase mit Schwefelkalium das Einfachschwefelätherin (Pogg. Ann. 49, 123) auch Elaylmercaptan genannt. Mit diesem isomer oder polymer wäre der Acetylmercaptan. Leopold Gmelin hält dafür, die von L. u. W. gegebene Formel zu verdoppeln, so dafs seine rationelle Formel wäre C_4 H_4, S_2. Ist letzteres richtig, so würde uns die Entdeckung des Acetylmercaptans einen Blick in die Constitution des Aethers zu thun erlauben. Es würde daraus wenigstens hervorgehen, dafs die Ansicht von Dumas und Boullay, wonach der Aether das Hydrat des ölbildenden Gases wäre, nicht die richtige seyn kann, da der Körper von L. u. W. aus dem ölbildenden Gas ganz andre Eigenschaften hat, als der aus dem Aldehyd dargestellte. Wenn auch hiermit der Beweis noch nicht gegeben ist, für die Existenz der Radicale Aethyl oder Acetyl, so gewinnt die Ansicht von Liebig (Ann. d. Pharm. 30, 138), wonach das Acetyl auch den Aethylverbindungen zu Grund gelegt werden könnte, eine Stütze mehr durch Vergleich dieser isomeren Schwefelverbindungen, und es verdient das genauere Studium derselben grade in dieser Absicht grofse Beachtung. Ich versuchte namentlich dem Körper C_4 H_4 S_2 noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zu entziehen, diefs mifslang jedoch ebenso, als die Entziehung des Aeq. Wassers im Aldehyd, Behufs der Zurückführung desselben in das erste Oxyd des Acetyls. Ich hoffe vorstehende Arbeit, die in ihren einzelnen Puncten noch sehr der Ausführung fähig ist, später weiter verfolgen zu können.

Ueber Darstellung einiger Chromverbindungen;

von Dr. *M. Traube.*

Chromsäure. Es gibt 2 Vorschriften zur Bereitung der Chromsäure aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die eine rührt von Fritzsche, die andere von Warington her.

Der Fehler der ersteren Methode besteht darin, dafs man viel Chromsäure verliert, die durch Schwefelsäure nicht gefällt wird und dafs die kleinen Flocken der gefällten Chromsäure sich mechanisch nicht ebenso leicht von der Schwefelsäure wie gröfsere Krystalle trennen lassen.

Der Fehler der zweiten Methode besteht darin, dafs eine zu grofse Menge Schwefelsäure verwandt wird.

Ich stellte einige Versuche an, um zu ermitteln, welches Verhältnifs der zur Bereitung der Chromsäure nöthigen Materialien das passendste sey.

1) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali wurden mit 11 Thln. Schwefelsäure und 56 Thln. Wasser bis zur Lösung erwärmt. Es krystallisirte unverändertes zweifach-chromsaures Kali heraus.

2) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali in 15 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser bis zur Auflösung erwärmt, gaben beim Erkalten ein Gemenge von krystallisirter Chromsäure und zweifach-schwefelsaurem Kali.

3) Dieselbe Menge zweifach-chromsauren Kali's mit derselben Menge Schwefelsäure, wie in Vers. 2, aber mit 33 Thln. Wasser erwärmt, gaben beim Erkalten unzersetztes zweifach-chromsaures Kali.

4) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's, 23 Thle. Schwefelsäure, 22 Thle. Wasser, gaben ein Gemenge von krystallisirter Chromsäure und zweifach-schwefelsaurem Kali.

5) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's, 55 Thle. Schwefelsäure, 42 Thle. Wasser, wurden bis zur Auflösung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirte blofs zweifach-schwefelsaures Kali heraus.

6) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali wurden mit 151 Thln. Schwefelsäure und 74 Thln. Wasser erwärmt. Es krystallisirte Chromsäure in ziemlich langen Nadeln heraus; dazwischen äufserst wenige Krystalle von zweifach-schwefelsaurem Kali.

7) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's mit 200 Thln.

Schwefelsäure und 90 Thln. Wasser bis zur Auflösung erwärmt, gaben beim Erkalten lange Nadeln von Chromsäure. Erst nach einigen Tagen schossen sehr wenige Krystalle von zweifach-schwefelsaurem Kali an.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse :

a) Das zweifach-chromsaure Kali wird durch eine zweimal gröfsere Menge von Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kali's gehört, in der Kälte nicht zersetzt. (Vers. 1.)

b) Das zweifach-chromsaure Kali wird beim Erwärmen mit einer seinem Gewichte beinahe gleichen Menge Schwefelsäure zersetzt, wenn nur $^1/_2$ Thl. Wasser zugegen ist; dagegen krystallisirt beim Erkalten das zweifach-chromsaure Kali unverändert heraus, wenn 2 Thle. Wasser zugegen sind (Vers. 2 u. 3).

c) Mindestens $9^1/_2$—$12^1/_2$ Thle. concentrirter Schwefelsäure müssen auf 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's in resp. $4^1/_2$ oder $5^1/_2$ Thln. Wasser gelöst) hinzugefügt werden, um Chromsäure zu erhalten, die durch Krystalle von saurem schwefelsaurem Kali nicht verunreinigt seyn soll. (Vers. 6 u. 7.)

Was an Schwefelsäure mehr zugefügt wird, dient blofs dazu, um schönere Krystalle zu erhalten. Bei Anwendung von noch mehr Schwefelsäure, als die Warington'sche Methode verlangt, habe ich einmal Nadeln von 2—$2^1/_4$ Zoll Länge und $^1/_2$ Linie Breite erhalten.

d) Der Versuch 5 führt zu einer sehr zweckmäfsigen Bereitung der Chromsäure. Man erwärmt 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's mit $3^1/_2$ Thln. Schwefelsäure und $2^1/_2$ Thln. Wasser. Beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil des Kali's in Form von zweifach-schwefelsaurem Kali heraus. Zu der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzt man noch 4 Theile Schwefelsäure zu; es fällt Chromsäure in rothen Flocken nieder. Man erwärmt, setzt nach und nach Wasser bis zur Auflösung zu und dampft bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Nach dem Erkalten krystallisirt Chromsäure heraus. Die darüber stehende

Schwefelsäure kann zur Zersetzung neuer Portionen zweifach-chromsauren Kali's dienen.

Die Reinigung der so erhaltenen, auf einem Ziegelsteine getrockneten Chromsäure kann man auf zweierlei Art bewerkstelligen.

1) Durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade. Hierbei bildet sich aus dem beigemengten chromsauren Kali und der Schwefelsäure unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, einige Zeit stehen gelassen, die Chromsäure-Lösung von dem Bodensatze abgezogen und eingedampft.

2) Man löst die rohe Chromsäure in Wasser und setzt nach und nach Schwefelsäure hinzu, bis die Chromsäure eben gefällt wird. Dann dampft man bis zum Erscheinen der Krystallhaut ein und stellt das Ganze an einen ruhigen Ort. Man erhält um so schönere Krystalle, je gröfser die Quantität des angewandten Lösungsmittels war. Die Krystalle werden auf einem Ziegelstein getrocknet und zuletzt noch in Wasser umkrystallisirt. Durch blofses Umkrystallisiren in Wasser läfst sich die Chromsäure nicht so leicht und nicht ohne zu grofsen Verlust (wegen ihrer Löslichkeit in Wasser) vom chromsauren Kali befreien.

Blaues schwefelsaures Chromoxyd. Man löst 1 Thl. in Schwefelsäure umkrystallisirter Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser. Zu dieser in kaltes Wasser gestellten Mischung läfst man allmählig Weingeist in Tropfen durch einen mit Papier verstopften Trichter zufliefsen. Nach beendigter Reduction giefst man absoluten Alkohol zu, wodurch sofort blaues schwefelsaures Chromoxyd herausgefällt wird, das man mit Weingeist auswäscht.

Sollte durch unvorsichtiges Zutröpfeln des Alkohols die Wärmeentwicklung zu stark geworden und das schwefelsaure Chromoxyd in die grüne Modification übergegangen seyn, so

kocht man die Lösung mit Salpetersäure, die, wie Löwel gefunden hat, die grüne Modification rasch in die violette überführt und fällt dann mit Alkohol. (Uebrigens geht die violette Modification durch eine über 80° gesteigerte Temperatur nicht sogleich *vollständig* in die grüne über. Kocht man eine Lösung des blauen schwefelsauren Chromoxyds blofs einmal auf, so erhält man durch Fällen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der aber durch Schütteln oder durch einige Stunden ruhiges Stehen zum Theil zu Krystallen des blauen Salzes erstarrt. Kocht man jedoch die violette Lösung längere Zeit, so erhält man durch Fällen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der selbst nach einigen Tagen noch flüssig ist. — Das blaue schwefelsaure Chromoxyd kann mit Alkohol, dessen Siedepunct 80° ist, gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen).

Eine andere Methode, das blaue schwefelsaure Chromoxyd darzustellen, ist folgende:

Man löst 1 Thl. Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und $2\frac{1}{4}$ Thln. Wasser und setzt in die in einer flachen Schale befindliche Mischung einen Porcellantiegel mit Aether. Nach einigen Stunden erstarrt beinahe die ganze Masse zu kleinen Krystallen von blauem schwefelsaurem Chromoxyd. Die Reduction wird durch einige Tropfen Weingeist vollendet.

Chromalaun. 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's wird in 2 Thln. Schwefelsäure und so viel Wasser bei geringer Erwärmung aufgelöst, dafs das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle absetzt. Diese Lösung wird, um zu starke Erwärmung zu vermeiden, allmählig in Weingeist eingetragen, der sich in einer, mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet. Ein grofser Theil des gebildeten Chromalauns fällt sofort in Gestalt eines Krystallmehls nieder. Die Mutterlauge dampft man nach Zusatz von $\frac{1}{7}$ Gewichtstheil Salpetersäure, die den Uebergang in die grüne Modification verhindert, im Wasserbade bis fast zu $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Gewichtes (die zugefügte Salpetersäure

mit eingerechnet) ein, fügt zu dem Rückstand einen gleichen Gewichtstheil Weingeist und läfst bis zum folgenden Tage stehen. Es krystallisirt der gröfste Theil des in der Mutterlauge enthaltenen Chromalauns heraus. — Die erhaltenen Krystalle löst man in einem Kolben unter beständigem Umschwenken bei 50° wieder auf und stellt zum Krystallisiren hin.

Untersuchung des Wiesbader Kochbrunnen-Wassers;

von Dr. *F. Lade.*

a) *Directe Ergebnisse* der Analyse in Procenten. Temperatur des quellenden Wassers = 54,5° R. Spec. Gew. des Wassers bei 23° R. — 1,0062.

1) Gesammtquantität der fixen Bestandtheile, in der Glühhitze behandelt	0,81196
2) Chlor und Brom an Silber, zusammen	1,89270
3) Totalmenge des Kalkes	0,05091
„ der Magnesia	0,00863
„ des Eisenoxyds	0,00054
„ der Kieselerde	0,00623
4) Durch Kochen des Wassers ausgeschiedener Kalk	0,02344
„ „ „ „ ausgesch. Magnesia	0,00032
„ „ „ „ ausgesch. Eisen . .	0,00054
5) Beim Kochen gelöst gebliebener Kalk . . .	0,02761
„ „ „ gebliebene Magnesia . .	0,00831
6) Alkalien, nämlich Kali	0,01136
„ „ Natron	0,36734
7) Schwefelsäure	0,00552
8) Kohlensäure des Wassers	0,06921
9) Brom	0,00073.

b) *Berechnung.*

1) Die durch's Kochen, Verscheuchen der freien Kohlensäure,

ausfallenden Salze müssen an Kohlensäure gebunden im Wasser enthalten seyn.

0,00054 Eisenoxyd entspr. 0,00087 kohlens. Eisenoxydul, worin 0,00033 Kohlensäure.

0,02344 Kalk entspr. 0,04185 kohlens. Kalk, worin 0,01841 Kohlensäure.

0,00032 Magnesia entspr. 0,00066 kohlens. Magnesia, worin 0,00034 Kohlensäure.

So gebundene Kohlensäure zusammen 0,01908 Grm., nach a. 8) beträgt die gesammte Kohlensäure 0,06921 Grm.

2) Freie Kohlensäure bleibt sonach 0,05013 Grm.

3) 0,00552 Schwefelsäure bedürfen 0,00388 Kalk zu 0,00940 schwefelsaurem Kalk; nach a. 5) wurde 0,02761 Kalk gefunden; hiervon der an Schwefelsäure gebundene abgezogen bleibt 0,02373 Kalk, welcher als Chlorcalcium vorhanden ist.

0,02373 Kalk entspr. 0,046993 Chlorcalcium, worin 0,030044 Chlor enthalten.

4) 0,011366 Kali entspr. 0,01799 Chlorkalium, worin 0,00856 Chlor.

0,367349 Natron entspr. 0,69298 Chlornatrium, worin 0,42053 Chlor.

5) 0,00073 Brom entspr. 0,00168 Brommagnesium, worin 0,000951 Magnesium; 0,000951 Magnesium entspr. 0,00155 Magnesia; nach a. 5) beträgt sämmtliche gelöste Magnesia 0,00831; es bleibt somit für Chlor 0,00676 Magnesia.

0,00676 Magnesia entspr. 0,015757 Chlormagnesium, worin 0,011620 Chlor.

c. *Controlen.*

1) Summe alles Kalkes im Wasser 0,05091

an Kohlensäure gebund. Kalk .	0,02344	
» Schwefelsäure » » .	0,00388	
dem Chlorcalcium entspr. . .	0,02373	
	zusammen	0,05105

2) Gewicht des Chlor- und Bromsilbers 1,89270
hierin ist Bromsilber 0,00171
und es bleibt für Chlorsilber 1,89099, worin
0,46762 Chlor.

Das gefundene Chlornatrium	enthält	Chlor	0,42053
» » » kalium	»	»	0,00856
» » » calcium	»	»	0,03004
» » » magnesium	»	»	0,01162
		zusammen	0,47075 Chlor.

3) Totalquantität d. fixen Bestandtheile, nach d. Glühen 0,81196
Nach den Einzelbestimmungen der Bestandtheile mit Bezugnahme auf ihren Zustand in der geglühten Masse:

Kalk	0,02344
Magnesia	0,00032
Schwefelsaurer Kalk	0,00940
Chlornatrium	0,69298
Chlorkalium	0,01799
Chlorcalcium	0,04699
Chlormagnesium	0,01575
Magnesia (aus Brommagnesium)	0,00155
Eisenoxyd	0,00054
Kieselerde	0,00623
zusammen	0,81319.

Die geringe Differenz dieser Summe mit der bei der directen Bestimmung durch Abdampfen des Wassers und Glühen des Rückstandes erhaltenen, erklärt sich durch die Eigenschaft des Chlormagnesiums, bei längerem oder kürzerem Glühen sein Chlor mehr oder weniger abzugeben und theilweis ein Magnesia überzugehen.

d) *Zusammenstellung.*

1) Fixe Bestandtheile des Wassers.

α) Dem Gewichte nach bestimmte.

In 100 Grammen Wasser bei 23° R. sind enthalten:

Schwefelsaurer Kalk . .	0,00940
Chlorkalium	0,01799
Chlornatrium	0,69298
Chlorcalcium	0,04699
Chlormagnesium . . .	0,01575
Brommagnesium	0,00168
Kohlensaurer Kalk . . .	0,04185
Kohlensaure Magnesia .	0,00066
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00087
Kieselerde	0,00623
Summe der fixen Bestandtheile	0,83440.

β) Deren Gegenwart nachgewiesen.

Ammoniak,
Lithion,
Mangan,
Thonerde,
Phosphorsäure,
Organische Materien.

2) Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure . . .	0,05013
Summe aller Bestandtheile	0,88453.

0,05013 Grm. Kohlensäure entsprechen bei der Temperatur der Quelle (54,5° R.) unter Berücksichtigung der durch die Temperatur veranlafsten Ausdehnung des Wassers, 31,2671 Cubikcentimeter.

Das aus der Quelle aufsteigende Gas enthielt nach mehreren zu derselben Stunde vorgenommenen Versuchen in 100 Volumtheilen :

Kohlensäure	86,50
Stickstoff	13,07
Sauerstoff	0,43.

Dieses Verhältnifs ergab sich jedoch, nach, während längerer Zeit fortgesetzten Versuchen als nicht constant, wobei die Kohlensäure in einem fortwährenden Zunehmen begriffen war.

Obige Zusammenstellung der Bestandtheile des Wassers auf 1 Pfund = 7680 Gran berechnet, giebt :

Schwefelsaurer Kalk . .	0,72192	Gran
Chlorkalium	1,38163	»
Chlornatrium	53,22086	»
Chlorcalcium	3,60883	»
Chlormagnesium	1,20960	»
Brommagnesium . . .	0,12902	»
Kohlensaurer Kalk . . .	3,21408	»
Kohlensaure Magnesia .	0,05068	»
Kohlensaures Eisenoxydul	0,06681	»
Kieselerde	0,47846	»
Summe der fixen Bestandtheile	64,08189	»
Freie Kohlensäure . . .	3,84998	»
Summe aller Bestandtheile	67,93187	»

3,84998 Gran Kohlensäure entsprechen (1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll) bei der Temperatur der Quelle 10,00 Cubikzollen.

Untersuchung des Krapps;

von *Eduard Schunck.*

Die grofse Wichtigkeit der Wurzel der Krapppflanze (Rubia tinctoria) für die Färbekunst hat schon viele Chemiker zur Untersuchung derselben veranlafst, theils um die chemischen Eigenschaften der darin enthaltenen Substanzen kennen zu lernen, theils in der Absicht, etwas Licht in den ziemlich complicirten Procefs der Krappfärberei zu bringen und somit zu Fortschritten in dieser Kunst beizutragen. Nach den vorläufigen Versuchen von Watt, Kuhlmann (1823), Buchholz und John erschien die erste genauere Untersuchung von Robiquet und

Colin *) im Jahr 1826, welche das *Alizarin* entdeckten, ein flüchtiger, in orangerothen Nadeln krystallisirender Körper, der nach diesen Chemikern den Farbstoff des Krapps im Zustande der Reinheit darstellte. Diese Substanz wurde mit Hülfe der Hitze gewonnen, und es war bis jetzt eine Streitfrage, ob dieser Stoff in der Krappwurzel als solcher enthalten sey, oder ob er aus anderen Substanzen durch die Einwirkung der Wärme erst gebildet werde. Ich werde in dieser Abhandlung Gelegenheit haben, die Ansicht Robiquet's zu bestätigen, daſs das Alizarin fertig gebildet in der Pflanze vorhanden ist und in der Wärme nur verflüchtigt wird. Etwa zur selben Zeit veröffentlichten Gaultier de Claubly und Persoz ihre Versuche über Krapp. Diese Chemiker untersuchten zuerst die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Krapp und zeigten, daſs der Farbstoff hierbei nicht zerstört werde. Indem sie Krapp nach der Einwirkung von Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron und hierauf mit Alaun behandelten, erhielten sie zwei Substanzen, deren einen sie Krapproth-, den anderen Krapprosa-Farbstoff nannten. Bald darauf machte Kuhlmann die Entdeckung eines eigenthümlichen Stoffes im Krapp bekannt, den er *Xanthin* nannte und den er für eine Art Farbstoff hielt. Im Jahr 1835 veröffentlichte Runge eine Abhandlung über Krapp, in welcher er 5 von ihm dargestellte Substanzen beschrieb, nämlich *Krapppurpur*, *Krapproth*, *Krapporange*, *Krappgelb* und *Krappbraun*. Die 3 ersten derselben hielt er für geeignet zum Färben. Die beiden ersten wurden kürzlich von Schiel **) untersucht. Seine Darstellungsart weicht nicht wesentlich von der Runge's ab. In Folge von Analysen des Krapproths und Krapppurpurs giebt er ersterem die Formel : $C_{28}\ H_{9}\ O_{9}$, letzterem dagegen : $C_{28}\ H_{10}\ O_{15}$. Er ist der Ansicht, daſs diese beiden Substanzen durch

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XXIV. p. 225.

**) Diese Annal. Bd. LX. S. 74.

Einwirkung der Wärme zersetzt werden und dafs die in Folge dessen auftretenden Krystalle eine von den ursprünglichen Substanzen abweichende Zusammensetzung haben.

Ich beabsichtige in dem Folgenden eine Darstellung meiner Untersuchung dieses verwickelten Gegenstandes zu geben. Ich schicke voraus, dafs die Versuche mit Krappwurzeln angestellt wurden, welche wenige Wochen zuvor geärndtet worden waren. Um alle in der Wurzel enthaltenen Substanzen ausziehen zu können, fand ich es am besten, die grob zerriebene Wurzel zuerst mit kochendem Wasser zu behandeln. Es waren auf 1 Pfund Wurzeln 16 Quart Wasser erforderlich. Nach mehrstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit noch kochend durch ein Stück Zitz gegossen. Sie war von dunkelbrauner Farbe und auf Zusatz von Säure entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, während die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annahm. Dieser braune Niederschlag, einerlei, ob man Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure anwenden mochte, wurde durch Decantiren und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und der Säureüberschufs desselben mit kaltem Wasser ausgewaschen. Obgleich die Menge dieses Niederschlags verhältnifsmäfsig gering ist, so enthält er doch allen Farbstoff der Lösung, im Ganzen aber sieben verschiedene Substanzen, nämlich: zwei Farbstoffe, zwei Harze, einen Bitterstoff, Pektinsäure nnd eine dunkelbraune Substanz, wahrscheinlich oxydirten Extractivstoff. Der eine der beiden Farbstoffe ist Robiquet's *Alizarin*, der andere aber ein neuer Körper, den ich *Rubiacin* nennen werde. Den Bitterstoff, der, soviel ich weifs, bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, nenne ich *Rubian*. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft, so lösen sich Alizarin, Rubian, Pektinsäure, nebst einer geringen Menge des Harzes auf, während Rubiacin, der gröfsere Theil der Harze und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird die kochende Flüssigkeit durch ein Tuch gegossen und hierauf erkalten gelassen, so scheidet

sich das Alizarin, gemengt mit etwas Harz, in Flocken von schmutzigrother Farbe aus. Der ungelöst bleibende Rückstand hat eine hellere Farbe als zuvor. Wird derselbe mit Wasser vermischt und im Sonnenschein bewegt, so bemerkt man in ihm krystallinische Theile, welche Rubiacin sind. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt, so lösen sich Alizarin, Rubiacin, Rubian und die beiden Harze auf, während Pektinsäure und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird derselbe mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich salpetrige Säure und man bemerkt aufserdem einen eigenthümlichen stechenden Geruch, während der Rückstand eine hell- oder orangegelbe Farbe annimmt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure werden Alizarin, Rubian und die dunkelbraune Substanz zerstört, während Rubiacin, die zwei Harze und Pektinsäure unverändert bleiben. Der dunkelbraune Niederschlag besitzt eine grofse färbende Kraft. Wird etwas davon mit wenig Wasser vermischt und ein gebeiztes Zeug eingebracht, so nimmt dasselbe, während die Flüssigkeit allmählig zum Kochen erhitzt wird, die nämliche Farbe an, als wenn es mit Krapp gefärbt worden wäre. Wird derselbe Versuch aber mit dem Niederschlag wiederholt, der durch die Einwirkung der Salpetersäure gelb geworden ist, so findet man, dafs er vollständig seine färbende Kraft verloren hat, zum Beweise, dafs der eigentliche Farbstoff des Niederschlags zerstört worden ist.

Ungeachtet der grofsen Umständlichkeit im Vergleich zur geringen Menge des braunen Niederschlgs, habe ich doch gefunden, dafs die angegebene Methode in der That die einfachste ist, um die Farbstoffe des Krapps, die den Hauptgegenstand der Untersuchung bilden, darzustellen. Alle Versuche, dieselben durch Ausziehen mit Alkali z. B. zu erhalten, scheiterten in Betracht der grofsen Menge von anderen Substanzen, welche zugleich mit ausgezogen wurden. Nach zahlreichen Versuchen habe ich die folgende Trennungsmethode der in dem Niederschlag

enthaltenen Stoffe als die beste erkannt. Nachdem derselbe bis zur Entfernung der zum Niederschlagen angewandten Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen worden ist, aber auch nicht länger, wird er, noch feucht, mit siedendem Alkohol behandelt und die Flüssigkeit kochend abfiltrirt. Dieselbe besitzt eine dunkel gelb-braune Farbe; der Rückstand auf dem Filter ist bräunlich-purpurn und flockig. Er wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach gelbe Farbe annimmt. Aus der heifsen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten häufig ein dunkelbraunes Pulver ab, das aus dem einen Harz besteht. Die alkoholische Lösung wird wieder zum Kochen erhitzt und alsdann mit frischgefälltem Thonerdehydrat versetzt. Die Thonerde nimmt eine rothe Farbe an, indem sie das Alizarin, Rubian, Rubiacin und einen Theil der Harze bindet und man fährt mit dem Zusatz von Thonerde so lange fort, bis der Alkohol beinahe vollständig entfärbt ist. Die gefärbte Thonerde bringt man auf ein Filter und wäscht sie mit neuem Alkohol aus, worauf man dieselbe in eine starke, kochende Lösung von kohlensaurem Kali einträgt. Von allen den Substanzen nun, welche mit der Thonerde verbunden sind, ist das Alizarin die einzige, welche der Einwirkung eines starken Alkali's widersteht, während die Verbindungen der übrigen Substanzen mit Thonerde zersetzt werden. Die Substanzen selbst lösen sich in der Lauge auf und theilen ihr eine tiefrothe Farbe mit und nur die Alizarinverbindung und der Ueberschufs der Thonerde bleiben ungelöst. Man wiederholt das Kochen mit kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwachpurpurne Färbung annimmt. Die zurückbleibende Alizarin-Thonerde besitzt eine tief braun-rothe Farbe. Dieselbe wird durch kochende Salzsäure zersetzt, wobei ein hellrothes, etwas krystallinisches Pulver zurückbleibt, das das Alizarin darstellt. Man wirft es auf ein Filter und wäscht es bis zur Entfernung aller Säure und der salzsauren Thonerde aus, löst es dann in kochendem Alkohol

und läfst die filtrirte Lösung 24 Stunden lang stehen. Im Falle dieselbe concentrirt war, findet man auf dem Boden des Gefäfses lange, glänzende, rothgelbe Krystalle, welche reines Alizarin sind. Häufig zeigt sich zugleich eine geringe Menge eines braunen Pulvers, das eines der Harze ist und zwischen die Krystalle sich absetzt. Dasselbe läfst sich leicht entfernen, indem man die Krystalle mit Alkohol bewegt, wobei das Pulver suspendirt bleibt und abgegossen werden kann, während die schwereren Krystalle sich auf dem Boden absetzen. Man trocknet die Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft. Der Alkohol, woraus sich dieselben abgeschieden haben, läfst sich zur Auflösung neuer Mengen von Alizarin benutzen, da die Löslichkeit des letzteren in Alkohol nicht sehr grofs ist. Hat man indessen anfangs so viel Alkohol gewonnen, dafs sich keine Krystalle abgesetzt haben, so mufs man denselben freiwillig verdunsten lassen, wodurch gleichfalls Krystalle erhalten werden. Erhält man statt langer nadelförmiger Krystalle nur eine krystallinische Masse, in welchem Falle das Alizarin in der Regel unrein ist, so mufs es einer neuen Krystallisation unterworfen werden.

Die Lösung von kohlensaurem Kali, welche mit dem Thonerdeniederschlag gekocht worden war, besitzt eine tiefrothe Farbe. Sie enthält Rubiacin, Rubian und die zwei Harze in Verbindung mit Kali. Diese Substanzen werden zusammen durch Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken gefällt, die man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser auswäscht. Sobald die Säure ausgewaschen ist, beginnt das Rubian sich zu lösen und die nun gelbe Flüssigkeit wird für sich aufgesammelt, so lange dieselbe noch gefärbt und von bitterem Geschmack ist. Durch Abdampfen dieser Lösung erhält man das Rubian als durchsichtigen, gelben Extract, der in gröfseren Massen dunkelbraun erscheint. Das was in dem Wasser sich nicht löste, besteht aus Rubiacin und den beiden Harzen. Man vereinigt es mit dem Rückstand der alkoholischen Lösung, aus welcher das

Alizarin und die anderen Substanzen durch Thonerde niedergeschlagen wurden, da derselbe ebenfalls Harz enthält. Obgleich nun Rubiacin ein krystallisirbarer Körper ist, so ist es doch unmöglich, ihn von den damit gemengten Substanzen durch Krystallisation zu trennen. Die einzige Methode, welche ich brauchbar gefunden habe, ist folgende: Das Gemenge der drei Substanzen wird mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Rubiacin besitzt die Eigenschaft sich durch Einwirkung dieser Substanzen aufzulösen, wobei stets ein beträchtlicher Theil desselben eine Veränderung erleidet. Es nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Säure, welche ich *Rubiacinsäure* nennen werde. Die Verbindung dieser Säure mit Eisenoxyd bleibt gleichfalls im Wasser gelöst. Zugleich löst sich eines der Harze, das ich *Alphaharz* nenne, in der Eisenoxydlösung auf. Das andere Harz, das ich mit *Betaharz* bezeichne, bleibt in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst. Nachdem das Eisenoxydsalz einige Zeit mit dem Gemenge der 3 Substanzen gekocht worden ist, nimmt es eine tiefrothbraune Farbe an, ähnlich der von Schwefelcyaneisen. Wenn man abfiltrirt, so bleibt eine dunkelbraune, fast schwarze, flockige Substanz zurück, welche das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd ist. Setzt man Salzsäure zu dem Filtrat, so bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der ein Gemenge von Rubiacin, Rubiacinsäure und Alphaharz ist; man wirft ihn auf ein Filter und wäscht ihn bis zur Entfernung der Salzsäure und des Eisenoxyds mit Wasser aus. Während des Waschens, besonders wenn man warmes Wasser anwendet, verschwindet die gelbe Farbe und er wird braun. So lange er noch feucht ist, wird er nun mit kochendem Alkohol behandelt, welcher Rubiacin und Alphaharz aufnimmt und in Folge dessen eine tief braungelbe Farbe annimmt. Wenn man denselben heifs filtrirt und erkalten läfst, so scheidet sich ein citronengelbes Pulver ab, das aus kleinen Krystallen von Rubiacin besteht. Die in kochendem Alkohol fast

unlösliche Rubiacinsäure bleibt auf dem Filter zurück. Sie wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Der Rückstand wird hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, worin er sich mit blutrother Farbe auflöst. Durch Filtration trennt man eine gewöhnlich zurückbleibende geringe Menge von Eisenoxyd und die Lösung setzt beim Erkalten eine Masse von hellrothen Krystallen von rubiacinsaurem Kali ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das aus Alkohol abgeschiedene Rubiacin läfst sich kaum durch Umkrystallisiren reinigen und es ist daher räthlicher, dasselbe wiederholt in Eisenchlorid aufzulösen und mit Salzsäure, kochendem Alkohol und kohlensaurem Kali wie früher zu behandeln. Der einzige mir bekannte Weg, Rubiacin in reinem Zustande darzustellen, ist der, dasselbe in reines rubiacinsaures Kali zu verwandeln und hieraus, nach später zu beschreibender Methode, wieder Rubiacin herzustellen. Das Alphaharz bleibt, wie erwähnt, in dem Alkohol gelöst. Durch Verdampfen desselben erhält man einen dunkel braunrothen Rückstand, in welchem man dunkelbraune Kugeln unterscheiden kann. Diese Masse ist ein Gemenge von Rubiacin und Alphaharz. Bringt man dieselbe in kochendes Wasser, so schmilzt sie zu dunkelbraunen Tropfen, welche sich vereinigen und zu Boden sinken, während das Rubiacin als ein leichtes Pulver im kochenden Wasser schwebend bleibt und abgegossen werden kann. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens, so lange man noch ein gelbes Pulver in dem kochenden Wasser bemerkt, bleibt das Harz als dunkel rothbraune Masse zurück, welche nach dem Erkalten zerreiblich ist. Das Betaharz blieb, wie erwähnt, in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst zurück. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Eisenoxyd gelöst und das Harz kann auf ein Filter gebracht und durch Waschen mit Wasser von Eisenoxyd und Salzsäure befreit werden. Behandelt man es nun mit kochendem Alkohol, so löst es sich mit gelblich-brauner Farbe auf und

wird beim Erkalten als braunes Pulver abgesetzt, das man auf dem Filter sammelt und trocknet.

Ich kehre nun zu dem Theil des dunkelbraunen, durch Säuren in der Abkochung von Krapp entstandenen Niederschlags zurück, der in kochendem Alkohol unlöslich ist. Er besitzt eine dunkel purpurbraune Farbe. Derselbe wird wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, bis sich Nichts mehr löst. Die filtrirte Flüssigkeit ist hellbraun und etwas schleimig. Beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine dunkelbraune, durchsichtige Substanz, welche sich leicht von dem Gefäfs in dünnen Blättchen ablöst. Es ist, wie die später zu beschreibenden Reactionen zeigen werden, Pektinsäure. Das was das Wasser ungelöst zurückliefs, ist dunkelbraun und gleichfalls in kochendem Alkohol unlöslich. Es wurde mit Kalilauge behandelt, worin es sich gröfstentheils mit dunkelbrauner Farbe löste, während ein Gemenge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalk zurückblieb. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung dunkelbraune Flocken ab, die man auf dem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Beim Erbitzen auf Platinblech verbrennt diese Substanz ohne bedeutende Flamme und hinterläfst viel Asche. Sie wird durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen leicht zersetzt und unter Entbindung von rothen Dämpfen in eine gelbe flockige Substanz verwandelt. Da diese Substanz in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Alkalien, unlöslich ist, so glaube ich, dafs dieselbe durch Einwirkung der Luft auf irgend eine Substanz des wässerigen Auszugs des Krapps entstanden ist und ich werde später eine damit wohl identische Materie beschreiben, welche durch Einwirkung der Luft auf den Extractivstoff des Krapps entsteht. Es kann indessen kein Zweifel obwalten, dafs die braune Farbe des durch Säuren in der Krappabkochung entstandenen Niederschlags dieser Substanz zugeschrieben werden mufs, da alle andern darin enthaltenen Substanzen nicht braun, sondern gelb oder orangefarben niedergeschlagen werden.

Ich werde nun zur Betrachtung derjenigen Flüssigkeit übergehen, welche von dem durch Säure erzeugten dunkelbraunen Niederschlag abfiltrirt wurde. Um in derselben keine freie Säure zu lassen, wurde ein Theil der Krappabkochung mit Oxalsäure gefällt, von dem braunen Niederschlag abfiltrirt und die freie Säure mit Kalk neutralisirt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit besafs eine hellgelbe Farbe und wurde auf dem Sandbade abgedampft. Während des Abdampfens färbte sie sich allmählig dunkler und es hinterblieb ein dicker dunkelbrauner Syrup, der sich auf dem Sandbade nicht trocknen liefs. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein dunkelbraunes Pulver zurück, und diefs wiederholte sich jedesmal, so oft man die Lösung zur Trockne brachte und wieder auflösen wollte. Es ist daher unzweifelhaft, dafs dieses Pulver durch Einwirkung der Luft in der Wärme des Abdampfens aus irgend einem gelösten Stoff erzeug wurde. Beim Verbrennen einer Probe des Syrups im Platintiegel blähte er sich aufserordentlich auf und entwickelte empyreumatische Producte, die mit Flamme verbrannten, worauf eine bedeutende Menge weifser Asche zurückblieb. Die Asche löste sich theilweise in Wasser auf, die Lösung enthielt neben einer Spur von Kalk und Magnesia hauptsächlich Kali, verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Der unlösliche Theil der Asche bestand aus kohlensaurem Kalk, Magnesia, etwas Thonerde, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Die wässerige Lösung des braunen Syrups besafs eine saure Reaction. Sie enthielt keinen Gerbstoff und kein Gummi. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht wurde sie dunkel gefärbt und setzte einen tief grünen Niederschlag ab. Bleizucker bewirkte in der Lösung einen schmutzigen, flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Bleiessig noch reichlicher ausfiel. Der folgende Versuch zeigte, dafs durch die Säure sämmtlicher Farbstoff der Abkochung gefällt worden war. Dieselbe wurde nämlich mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit Kalk

neutralisirt und abermals von dem Niederschlag getrennt. Sie theilte nun gebeiztem Zeug nicht die geringste Farbe mit, während der Niederschlag nach Entfernung der freien Säure auf gleiche Weise färbte, wie der Krapp selbst. Eine beträchtliche Menge des braunen Syrups wurde in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt und das überschüssige Bleioxyd aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure abgedampft, da sie bei Anwendung von Wärme ein braunes Pulver absetzte. Nach mehrwöchentlichem Verweilen über Schwefelsäure blieb ein gelber oder bräunlichgelber, honigartiger Rückstand, der nicht trocken wurde. Diese Substanz, obgleich sie nicht rein war, halte ich für identisch mit Kuhlmann's Xanthin oder Runge's Krappgelb. Im Falle der Krapp Zucker enthielt, mufste derselbe in diesem Rückstand enthalten seyn, doch konnte ich keinen daraus darstellen. Indessen habe ich auf folgende Weise das Vorhandenseyn irgend einer Zuckerart nachgewiesen. Ein halber Centner Krapp wurde mit Wasser einige Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit hierauf kochend zum geeigneten Volum eingeengt und mit Hefe versetzt. Ich erhielt hieraus durch Destillation eine alkoholische Flüssigkeit, welche bei der zweiten Destillation $21\frac{1}{2}$ Unze Alkohol von 0,935 spec. Gew. lieferte und hiernach 9 Unzen absoluten Alkohol enthielt.

Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd in der Lösung des braunen Syrups erzeugte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung verdampft. Es blieb ein dunkelbrauner Syrup von saurem Geschmack und saurer Reaction. Nach wiederholtem Auflösen und Abdampfen schied sich ein dunkelbraunes Pulver ab, wie bei der ursprünglichen Lösung, ohne dafs die saure Reaction aufhörte. Er konnte vielleicht eine organische Säure enthalten, die indessen weder Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, noch Citronensäure seyn konnte. Indessen gab die wässerige Lösung einen Niederschlag mit Ammoniak und

schwefelsaurer Magnesia, und nach Zerstörung der organischen Substanz durch Abdampfen mit Salpetersäure entstand auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak ein gelber Niederschlag. Ich schliefse hieraus, dafs die saure Reaction des braunen Syrups von Phosphorsäure herrührte. Das bei obiger Zersetzung des Niederschlags erhaltene Schwefelblei wurde kochend mit Kalilauge behandelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, welche mit Salzsäure einen dunkelbraunen Niederschlag gab. Diese Substanz verhielt sich wie der braune Körper, der beim Abdampfen des Xanthins in Folge der Einwirkung der Luft sich ausschied und ich halte denselben für identisch mit dem dunkelbraunen Körper, der in dem durch Säuren erhaltenen Niederschlag enthalten ist.

Ich gehe nun zur Betrachtung der in der Krappwurzel zurückgebliebenen Substanzen über. Es ist schon längere Zeit bekannt, dafs schon zum Färben gebrauchter Krapp durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Entfernung der Säure durch Waschen mit Wasser sich in gleicher Weise wie frischer Krapp zum Färben benutzen läfst. Das auf solche Art gewonnene Fabrikat kommt unter dem Namen Garanceux im Handel vor. Es wurde daher Krapp so lange mit siedendem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit mit Säuren nicht den geringsten Niederschlag mehr gab. Es bedurfte hierzu eines lange dauernden Kochens. Die Farbe des Krapps gieng hierbei von gelblichbraun in schwachroth über. Er wurde hierauf mit siedender Kalilauge behandelt, welche sich braun färbte und mit Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag von brauner Farbe gab. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und nach dem Auswaschen mit einer beträchtlichen Menge siedenden Wassers behandelt, worin er sich vollständig mit hellbrauner Farbe löste. Die Lösung gab mit Säuren, Baryt und Kalkwasser, Alkohol und den meisten Salzen Niederschläge. Sie hinterliefs beim Abdampfen hellbraune, durchsichtige Schüppchen, welche sich als

Pektinsäure auswiesen. Weder Farbstoff, noch eine andere Substanz schien durch das Alkali ausgezogen zu seyn. Die Pektinsäure rührte wahrscheinlich von pektinsaurem Kalk her, der in Wasser unlöslich ist, durch Kalilauge aber aufgenommen wird.

Ein anderer Theil des mit Wasser erschöpften Krapps wurde mit kochender Salzsäure behandelt, die Lösung nach einiger Zeit durch ein Tuch gegossen und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein röthlichweifser Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und zum Theil getrocknet und in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt. Hierbei entwickelte sich ein geruchloses Gas, das mit blauer Flamme verbrannte, wahrscheinlich Kohlenoxydgas. Nach dem Ausglühen löste sich der Rückstand unter Aufbrausen in Salzsäure, ohne viel Kohle zu hinterlassen. Durch Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk und Magnesia und die Lösung enthielt viel Kalk, sowie etwas Magnesia. Da es hiernach wahrscheinlich schien, dafs der Niederschlag oxalsauren Kalk enthielt, so untersuchte ich ihn in dieser Hinsicht und stellte aus ihm Oxalsäure dar.

Die mit Salzsäure ausgezogene Krappwurzel wurde mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit siedender Kalilauge behandelt. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, welche durch ein Tuch geseiht und mit Säure übersättigt wurde, wodurch ein dunkel-braunrother Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag färbte gebeiztes Zeug auf gleiche Weise wie Krapp selbst und enthielt demnach ohne Zweifel Alizarin. Durch Behandlung desselben mit siedendem Alkohol entstand indessen eine braungelbe Flüssigkeit, die beim Verdampfen einen röthlichbraunen Rückstand liefs. Wurde dieser zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so entstanden an dem oberen Uhrglas orangefarbene Krystalle von sublimirtem Alizarin. Durch Behandlung des Niederschlags mit siedendem Wasser schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit orangefarbene Flocken von un-

reinem Alizarin aus. Die Flüssigkeit gab beim Verdampfen Pektinsäure. Der von Wasser ungelöst bleibende Rückstand wurde mit einer kochenden Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, der wahrscheinlich Rubiacinsäure war. Der gröfsere Theil wurde von salpetersaurem Eisenoxyd nicht gelöst, er enthielt eine reichliche Menge von Betaharz.

Ich schliefse aus diesen Versuchen, dafs die aus Krapp durch Kalilauge nach vorhergehender Behandlung mit siedendem Wasser und Salzsäure ausgezogenen Substanzen, in der Wurzel in Verbindung mit Kalk und Magnesia existirten, welche Verbindungen in Wasser unlöslich sind, und gleichfalls, mit Ausnahme von pektinsaurem Kalk in Kalilauge sich nicht lösen. Um dieselben mit Wasser ausziehen zu können, mufs man zuerst Kalk und Magnesia durch Hülfe einer Säure entfernen.

Indem ich annahm, dafs die Wurzel nach der Behandlung mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge nur noch aus Holzfaser bestand, habe ich dieselbe nicht weiter untersucht und werde nun zur genaueren Beschreibung der einzelnen angeführten Stoffe übergehen.

Alizarin.

Es ist unzweifelhaft, dafs der von mir mit diesem Namen bezeichnete Farbstoff mit Robiquet's Alizarin identisch ist. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen, durchsichtig bräunlichgelben Prismen von grofsem Glanz, im Allgemeinen dem Isatin ähnlich. Erhitzt man es auf dem Platinblech, so schmilzt es und brennt mit heller Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es und entwickelt gelbe Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre zu orangefarbenen Krystallen verdichten. Schon unter 100° verlieren die Krystalle Wasser, ohne ihre Form zu verändern, sie werden vollkommen

undurchsichtig und dunkler roth, ähnlich dem natürlichen chromsauren Bleioxyd. Bei stärkerem Erwärmen verändern sie sich nicht, bis bei 215° C. ein Sublimat an dem oberen Theil zu erscheinen anfängt. Die Sublimation des Alizarins läfst sich entweder nach Robiquet in einem Platintiegel, oder nach Mohrs Methode in einer flachen eisernen Schale ausführen, die mit Fliefspapier überspannt wird, worüber man einen Hut von Papier oder ein anderes Gefäfs stülpt. Wie langsam man aber auch immer die Operation leiten mag, stets bleibt ein beträchtlicher kohliger Rückstand, der um so gröfser ist, je schneller man die Hitze erhöhte. Das Sublimat ist weit heller gefärbt als die ursprüngliche Substanz; es besitzt eine hell orangene Farbe, ist vollkommen durchsichtig und von grofsem Glanz. Es besitzt indessen dieselbe Zusammensetzung wie das bei 100° getrocknete Alizarin. Im Falle das angewandte Alizarin nicht rein war, findet man immer zwischen den Krystallen ölartige Tropfen. Alizarin ist wenig löslich in kochendem Wasser. Die Lösung ist gelb gefärbt, enthält aber nur so geringe Mengen von Alizarin, dafs der Gehalt des Papiers an Erden oder Alkalien, durch das man sie filtrirt, hinreicht, derselben eine rosenrothe oder hellpurpurne Farbe mitzutheilen. Dieselbe Wirkung erreicht man durch Anwendung von Quellwasser. Die siedende Lösung setzt beim Erkalten gelbe Flocken, die aus kleinen Krystallen von Alizarin bestehen, ab. In siedendem Alkohol löst es sich mit gelber Farbe auf; die erkaltete Lösung scheidet sogleich keine Krystalle ab, die erst bei freiwilligem Verdampfen in der Form von Nadeln erscheinen. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, so scheiden sich kleine Krystalle ab, welche die Flüssigkeit irisirend machen. Der Zusatz von wenig Säure veranlafst die plötzliche Abscheidung des gelösten in gelben Flocken. Alizarin löst sich auch mit gelber Farbe in Aether auf. Leitet man Chlorgas durch in Wasser suspendirtes Alizarin, so geht die Farbe von orange in gelb über, ohne dafs scheinbar eine

weitere Veränderung stattfindet. Indessen hat eine Zersetzung stattgefunden, denn es löst sich nun in Alkalien ohne viel Farbe auf, und wenn man es auf dem Filter sammelt und trocknet, so giebt es beim Erhitzen in einer Röhre ein farbloses Sublimat. Durch Salzsäure wird es nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel gelbbrauner Farbe auf und beim Erhitzen tritt keine Veränderung ein; durch Wasser wird es in tief orangefarbenen Flocken gefällt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt es beim Sieden unter Entwickelung rother Dämpfe und löst es ohne Rückstand auf. Im Falle noch Harz vorhanden war, bleibt diefs zurück, so dafs man sich auf diese Weise von der Reinheit des Alizarins überzeugen kann. Die Lösung enthält eine neue Säure, welche ich *Alizarinsäure* nenne. Salpetersaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid verwandelt das Alizarin beim Kochen ebenfalls in Alizarinsäure. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es beim Kochen zersetzt. Goldchlorid wird erst auf Zusatz von Kalilauge davon reducirt. Siedende Essigsäure färbt sich beim Sieden damit gelb, ohne viel davon aufzulösen.

Alizarin löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe auf und wird durch Säuren in tief orangenen Flocken gefällt. Beim Abdampfen der Lösung in Kalilauge bleibt eine dunkelpurpurne Masse, in der keine Spur von Krystallisation wahrgenommen werden kann. Die Lösung von Alizarin in Ammoniak verliert beim freiwilligen Verdampfen sämmtliches Ammoniak und bleibt in flachen Gefäfsen zuletzt als braune Kruste zurück, oder in engen Röhren in dunkelbraunen Krystallen. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium Niederschläge von prächtiger Purpurfarbe, die nach dem Trocknen dunkelbraun, fast schwarz sind. Reibt man sie dann mit einem harten Körper, etwa Agat, so nehmen sie einen gelben metallischen Schein an. Die Verwandtschaft von Alizarin zu Kalk oder Baryt ist so grofs, dafs auf

Zusatz von Kalk oder Barytwasser zu einer Lösung des Alizarins in Kalilauge entfärbt wird, indem sich Alizarin-Kalk oder Baryt ausscheidet. Doch scheint Alizarin aus kohlensaurem Kalk keine Kohlensäure auszutreiben; denn die Lösung von Alizarin in Alkohol kann mit kohlensaurem Kalk gekocht werden, ohne dafs dieser sich färbt. Wird Alizarin mit einer siedenden Alaunlösung behandelt, so entsteht eine rothschillernde Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Alizarin in kleinen Krystallen abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure gelb, ohne dafs sich etwas abscheidet. Eine alkoholische Lösung von Alizarin wird von Thonerdehydrat entfärbt, das eine schöne rothe Farbe annimmt. Kaustisches Kali verändert diese Farbe in Purpurn, ohne die Verbindung zu zersetzen; im Gegentheil nimmt Thonerdehydrat das in Kali gelöste Alizarin auf und es entsteht ein röthlich-purpurner Niederschlag, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Anstatt Thonerde läfst sich auch Eisenoxyd hierzu anwenden, nur ist die Verbindung dunkel-purpurn. Eine ammoniakalische Lösung von Alizarin giebt mit den Salzen von Magnesia, Eisenoxydul und Oxyd, Kupfer und Silberoxyd purpurfarbige Niederschläge, die theils mehr einen rothen, theils einen bläulichen Schein haben. Der Silberniederschlag wird nach einiger Zeit reducirt. Eine alkoholische Lösung von Alizarin giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen purpurnen Niederschlag, der nach längerem Stehen tiefroth wird. Durch eine Auflösung von Zinnoxydul in kaustischem Kali wird das Alizarin reducirt.

Kocht man Alizarin in Wasser mit gebeiztem Zeug, so wird dasselbe vollständig davon aufgenommen und das Zeug erhält dieselbe Farbe wie beim Krappfärben, nur schöner. Keine andere Substanz im Krapp hat diese Eigenschaft und ich glaube demnach gerechtfertigt zu seyn, wenn ich Runge's Krapppurpur und -roth für Gemenge von Alizarin mit wechselnden Mengen

der beiden Harze halte. Runge's Krapp-orange ist dagegen eine andere Substanz, welche ich sogleich anführen werde.

Lufttrockenes Alizarin gab mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I.	0,3205	Substanz	0,6695	Kohlensäure,	0,1210	Wasser.
II.	0,3985	„	0,8320	„	0,1850	„
III.	0,3140	„	0,6565	„	0,1670	„

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,97	56,94	57,02
Wasserstoff	4,19	5,13	5,87.

Die grofse Differenz im gefundenen Wasserstoffgehalt rührt nur daher, dafs bei der Analyse I. u. II. chromsaures Bleioxyd und Mischungsmörser warm waren, bei III. dagegen beide kalt, wodurch ein Theil des Krystallwassers verloren ging.

Beim Trocknen im Wasserbade verloren :

I.	0,4015	Substanz	0,0735	Wasser	oder	18,33 pC.
II.	0,3575	„	0,0655	„	„	18,32 pC.

Das getrocknete Alizarin wurde gleichfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I.	0,2990	gaben	0,7575	Kohlensäure	und	0,1045	Wasser.
II.	0,3005	„	0,7620	„	„	0,1095	„
III.	0,2765	„	0,7010	„	„	0,1025	„

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,09	69,15	69,14
Wasserstoff	3,88	4,04	4,11
Sauerstoff	27,03	26,81	26,75
	100,00	100,00	100,00.

Bei der Analyse des durch Sublimation aus reinen Krystallen erhaltenen Alizarins erhielt ich folgende Zahlen :

I.	0,3970	gaben	1,0115	Kohlensäure	und	0,1340	Wasser.
II.	0,4110	„	1,0510	„	„	0,1375	„

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	69,48	69,73
Wasserstoff	3,75	3,71
Sauerstoff	26,77	26,56
	100,00	100,00.

Von den Verbindungen des Alizarins habe ich die mit Bleioxyd, Kalk und Baryt dargestellt, erstere durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker, letztere durch Versetzen der Lösung in Ammoniak mit Chlorbarium und Chlorcalcium.

Die Bleiverbindung gab bei der Analyse :

I. 0,4800 gaben 0,2095 Bleioxyd und 0,0245 Blei.
0,5125 „ 0,7050 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.
II. 0,5865 „ 0,3970 schwefelsaures Bleioxyd.
0,6915 „ 0,9370 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	37,57	37,51	36,95
4 „	Wasserstoff	4	1,78	1,67	1,61
3 „	Sauerstoff	24	10,75	11,70	11,65
1 „	Bleioxyd	111,7	49,90	49,12	49,79
		223,7	100,00	100,00	100,00.

Die Kalkverbindung gab bei der Analyse :

I. 0,4685 gaben 0,2065 schwefels. Kalk oder. 18,30 pC. Kalk.
II. 0,4750 „ 0,2125 „ „ „ 18,58 „ „

Der Formel: $C_{14}\ H_4\ O_3$, HO, CaO entspricht 19,06 pC. Kalk.

Die Barytverbindung gab :

0,2450 Grm. gaben 0,1420 schwefels. Baryt oder 38,03 pC. Baryt.

Die Formel: $C_{14}\ H_4\ O_3$, HO, BaO verlangt 38,78 pC. Baryt.

Keine dieser Verbindungen verliert bei 100° dieses Aequivalent Wasser.

Des krystallisirte Alizarin hat demnach die Formel :

$C_{14} H_5 O_4 + 3 HO$ und enthält 56,75 pC. Kohlenstoff und 5,40 pC. Wasserstoff. Bei 100° gehen 3 Aeq. Wasser oder 18,24 pC. fort und das bei 100° getrocknete Alizarin hat die Zusammensetzung :

				berechnet
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	69,42
5	»	Wasserstoff	5	4,13
4	»	Sauerstoff	32	26,45
			121	100,00.

Wenn diefs die wahre Zusammensetzung des Alizarins ist, so ist dasselbe von Benzoësäure durch 1 Aeq. Wasserstoff verschieden.

Alizarinsäure. Ich habe oben erwähnt, dafs Alizarin durch verdünnte Salpetersäure zersetzt und in eine eigenthümliche Säure verwandelt wird, welche ich Alizarinsäure genannt habe. Dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung der Eisenoxydsalze. Zur Darstellung dieser Säure ist es nicht nothwendig, reines Alizarin anzuwenden. Folgendes ist die einfachste Methode der Gewinnung. Man bringt in eine Retorte Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und Garancin und erwärmt, so lange rothe Dämpfe sich entwickeln, wobei die Farbe des Garancins von dunkelbraun in gelb übergeht. Die rothgelbe Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft, wobei eine gelbe krystallinische Masse, ein Gemenge von Oxalsäure und Alizarinsäure, erhalten wird. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure mit kaltem Wasser löst man den Rückstand in kochendem Wasser auf und setzt bis zum Verschwinden der sauren Reaction Kalk zu. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Es bleibt eine gelbe Masse, aus welcher das Chlorcalcium durch kaltes Wasser ausgewaschen wird, worauf der Rückstand abermals in kochendem Wasser gelöst wird. Man erhält eine gelbe Lösung, die sich fast vollständig durch Thierkohle entfärben läfst. Durch

Abdampfen erhält man nun Alizarinsäure in grofsen Krystallen. Sollten dieselben noch nicht ganz farblos seyn, so leitet man durch die kochende Lösung derselben Chlorgas, wodurch jede Spur von Farbe weggenommen wird.

Die Alizarinsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grofsen, platten rhombischen Tafeln, die durchsichtig und farblos sind. Die Lösung besitzt einen sauren Geschmack und röthet Lackmuspapier. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und brennt mit rufsender Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt sie und verflüchtigt sich vollständig und ohne den geringsten Rückstand. Die an den kälteren Theilen der Röhre verdichteten Dämpfe sammeln sich zu ölartigen Tropfen, die bald zu einer Masse von weifsen Nadeln erhärten. Am schönsten erhält man dieses Sublimat in langen, seideglänzenden Nadeln nach Mohr's Methode. Diese Krystalle sind nicht unveränderte Alizarinsäure, sondern es ist aus derselben Wasser ausgetreten. Ich schlage vor, sie Pyro-Alizarinsäure zu nennen. Alizarinsäure wird von Chlorgas nicht zersetzt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und beim Erhitzen der Lösung entwickeln sich, ohne dafs Schwärzung eintritt, Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen zu weifsen Nadeln, wahrscheinlich Pyro-Alizarinsäure, verdichten. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Die Lösung in Ammoniak wird von Chlorbarium oder Chlorcalcium nicht gefällt. Die wässerige Lösung von Alizarinsäure gibt mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag, mit Bleizucker einen weifsen, der sich in Essigsäure nicht löst. Salpetersaures Silberoxyd wird von der Säure nicht getrübt, aber auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak eine hellblaue Fällung. Beim Erhitzen von Alizarinsäure mit gebranntem Kalk entweicht ein

gelbes Oel, das einen angenehmen, dem des Benzins sehr ähnlichen Geruch besitzt. Nach einiger Zeit wird dieses Oel fest und krystallinisch, vielleicht wegen einer Beimengung von Pyro-Alizarinsäure. Diese Reactionen waren vollkommen dieselben, mochte die Säure durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Eisenchlorids erhalten seyn.

Die Salze der Alizarinsäure sind meist löslich. Alizarinsaures *Kali* erhält man durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem oder kaustischem Kali. Beim Abdampfen bleibt eine zerfliefsliche Masse. Alizarinsauren *Kalk*, durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Alizarinsäure dargestellt, erhält man beim Abdampfen in Prismen von grofsem Glanz. Alizarinsaurer *Baryt* krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Alizarinsaures *Silberoxyd*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus. Alizarinsaures Bleioxyd ist ein weifses unlösliches Pulver. Uebersättigt man eine Lösung der Säure mit Ammoniak, so nimmt die Lösung beim Abdampfen eine saure Reaction an und zuletzt krystallisirt ein Salz in platten Tafeln, ohne Zweifel ein saures Ammoniaksalz. Alle Alizarinsalze werden bei starkem Erhitzen zersetzt; sie entwickeln einen benzinartigen Geruch und man erhält ein braunes Oel, während im Rückstand die Basen oder kohlensauren Basen, gemengt mit viel Kohle bleiben. Zusammensetzung:

I. 0,5250 mit Eisenchlorid dargestellt gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1015 Kohlensäure und 0,1810 Wasser.

II. 0,4670 mit Salpetersäure dargestellt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,9865 Kohlensäure und 0,1685 Wasser.

III. 0,4475 derselben Substanz gaben 0,9360 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.

IV. 0,4395 mit Chlor gereinigt gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,9335 Kohlensäure und 0,1510 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	14	84	57,93	57,20	57,61	57,10	57,92
Wasserstoff	5	5	3,44	3,83	4,00	4,03	3,81
Sauerstoff	7	56	38,63	38,97	38,39	38,87	38,27
		145	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Alizarinsaures Bleioxyd, durch Fällen einer wässerigen Lösung von Alizarinsäure mit Bleizucker erhalten, gab bei der Analyse :

I. 0,8110 Substanz 0,2665 Bleioxyd und 0,2160 Blei.
0,6660 gaben 0,5810 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.

II. 0,6230 Substanz 0,2040 Bleioxyd und 0,1655 Blei.
0,6515 gaben 0,5560 Kohlensäure und 0,0860 Wasser.

Es ergibt sich hieraus folgende Zusammensetzung :

			berechnet		gefunden	
					I.	II.
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	23,37	23,79	23,27
4	»	Wasserstoff	4	1,11	1,52	1,46
6	»	Sauerstoff	48	13,37	13,15	13,93
2	»	Bleioxyd	223,4	62,15	61,54	61,34
			359,4	100,00	100,00	100,00.

Das *Barytsalz* nahm beim Trocknen bei 100° nicht an Gewicht ab.

I. 0,6725 Barytsalz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5245 schwefelsauren Baryt oder 51,18 pC. Baryt.

II. 0,7330 gaben 0,5700 schwefelsauren Baryt oder 51,03 pC. Baryt.

Dasselbe enthält hiernach wahrscheinlich auf 1 Aeq. wasserfreie Säure 2 Aeq. Baryt und 1 Aeq. Wasser, in welchem Falle es 51,38 pC. Baryt enthält.

Wahrscheinlich enthält das Silbersalz gleichfalls 2 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Säure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin nimmt

dasselbe daher 3 Aeq. Sauerstoff auf, ohne Wasserstoff zu verlieren. $C_{14}\ H_5\ O_4 + 3\ O = C_{14}\ H_5\ O_7$.

Pyro-Alizarinsäure. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrieben, wie diese Säure aus Alizarinsäure entsteht. Pyro-Alizarinsäure ist in kochendem Wasser löslich. Die Lösung zeigt indessen vollkommen dieselben Reactionen wie Alizarinsäure und beim Verdampfen derselben erhält man grofse rhombische Krystalle, die genau wie Alizarinsäure aussehen, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs Pyro-Alizarinsäure wieder Wasser aufnehmen und in Alizarinsäure zurück verwandelt werden kann.

I. 0,4405 bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,0345 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,4255 gaben 0,9985 Kohlensäure und 0,1215 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	63,87	64,04	63,99
7 »	Wasserstoff	7	2,66	2,98	3,17
11 »	Sauerstoff	88	33,47	32,98	32,84
		263	100,00	100,00	100,00.

Die Bildung dieser Säure wird durch folgende Gleichung erklärt : $2\ (C_{14}\ H_5\ O_7) - 3\ HO = C_{28}\ H_7\ O_{11}$.

Rubiacin. Diese Substanz hat man immer in Lösung, wenn Krapp oder der dunkelbraune Niederschlag daraus, mit Eisenchlorid behandelt wird und es wird zugleich mit Alphaharz als gelbes Pulver niedergeschlagen, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzubringt. Indessen schien es mir unmöglich, dasselbe in reinem Zustande darzustellen, aufser durch geeignete Behandlung der Rubiacinsäure. Man nimmt nämlich reines rubiacinsaures Kali, löst es in siedendem Wasser auf und versetzt es mit einem kleinen Ueberschufs von kaustischem Kali. Man leitet nun längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung, worauf Chlorbarium einen pur-

purnen Niederschlag erzeugt, der eine Verbindung von Rubiacin mit Baryt ist. Man wirft denselben auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn mit Salzsäure, welche Rubiacin zurückläfst. Dasselbe wird in kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich beim Erkalten in gelben Blättchen aus, die man durch eine zweite Krystallisation reinigen kann.

Das so bereitete Rubiacin stellt prächtig krystallisirte Tafeln und Nadeln von grofsem Glanze dar, die mit Jodblei Aehnlichkeit haben. Die Farbe hat mehr einen grünen als einen rothen Schein. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und verbrennt ohne Rückstand mit rufsender Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es und an den kälteren Theilen der Röhre condensiren sich ölige Tropfen, die bald zu einer krystallinischen Masse erstarren; es bleibt hierbei ein geringer kohliger Rückstand. Erhitzt man es vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so verflüchtigt es sich vollständig und setzt sich an dem oberen Glas in prächtig gelben Schuppen ab. In kochendem Wasser ist es wenig löslich; es wird dadurch röthlichgelb gefärbt und beim Erkalten scheiden sich gelbe Blättchen wieder aus. Kochender Alkohol löst mehr als kalter. Die Lösung besitzt eine hellgelbe Farbe; Wasser scheidet aus ihr gelbe Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und die Lösung kann zum Kochen erhitzt werden, ohne dafs sie sich schwärzt oder ein Gas entwickelt; Wasser scheidet daraus gelbe Flocken ab. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es beim Sieden unter Entbindung rother Dämpfe. Aus kochender, verdünnter Salpetersäure setzt sich beim Erkalten unverändertes Rubiacin ab. In einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd löst es sich vollständig auf und es entsteht eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz starker Säuren gelb wird und gelbe Flocken von *Rubiacinsäure* absetzt. Schwefelsaures Eisenoxyd bewirkt diese Veränderung nicht, ebensowenig Salpetersäure. Rubiacin löst sich in kohlensaurem Kali

beim Kochen mit blutrother Farbe auf und beim Erkalten scheiden sich etwas krystallinische rothe Flocken aus. In kaustischen Alkalien löst es sich mit schöner Purpurfarbe, die einen mehr rothen Stich haben, als die Lösungen von Alizarin. Säuren fällen es wieder in gelben Flocken. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge. Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen dunkelrothen Niederschlag. Bringt man zu einer siedenden Lösung von Rubiacin in Alkohol Thonerdehydrat, so nimmt letzteres eine orangene Farbe an und die Lösung wird frei von Rubiacin. Dieser Thonerdeniederschlag wird indessen leicht von kaustischem Kali mit Purpurfarbe aufgelöst und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der Alizarinverbindung. Wird gebeiztes Zeug in kochendes Wasser gebracht, worin Rubiacin vertheilt ist, so nimmt dasselbe eine Spur einer Färbung an, die so gering ist, dafs offenbar dieser Stoff bei der Krappfärberei keine Wirkung haben kann. Rubiacin nähert sich in seinen Eigenschaften dem Farbstoff des Rhabarbers und der Parmelia parietina.

Man könnte bezweifeln, ob Rubiacin als solches in dem Krapp vorkommt oder ob es durch die Behandlung mit Eisenchlorid aus einem andern Stoffe entsteht. Obgleich ich nun nicht diese Frage positiv zu lösen im Stande bin, so gewinnt doch die erstere Annahme an Wahrscheinlichkeit, da man es auch durch andere Mittel aus dem Krapp darstellen kann. Runge hat angegeben, dafs ein Auszug aus Krapp mit kaltem Wasser nach einigen Stunden allmählig kleine Krystalle absetzt. Diese Krystalle trennte er durch Filtration, löste sie in kochendem Alkohol auf und gab dem beim Erkalten abgeschiedenen Pulver den Namen Krapporange. Ich habe nun gefunden, dafs dieser krystallinische Niederschlag unreines Rubiacin ist. Wird zerriebener Krapp auf einem Tuch mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, so erhält man eine hellbraune Flüssigkeit, welche nach

längerem Stehen mit zahlreichen, haarförmigen Krystallen erfüllt erscheint. Diese Krystalle sind deutlich sichtbar, sobald man die Flüssigkeit bewegt, indem sie derselben einen Glanz wie Seide ertheilen. Ihre Menge nimmt fortwährend zu und in gleichem Maſse wird die Flüssigkeit mehr und mehr sauer, und nach Verlauf von etwa 12 Stunden sammeln sie sich an der Oberfläche in gelben Massen. Allmählig fängt indessen auch eine Substanz in gelben Flocken an sich auszuscheiden, die, wie ich glaube, aus Betaharz besteht, hierauf endlich ein schleimiger Körper, worauf die Fäulniſs beginnt. Einige Krappsorten zeigen diese Erscheinungen besser als andere und manche setzen gar keine Krystalle ab. Eine Probe Krapp, von welcher ich mir indessen keine gröſsere Menge verschaffen konnte, gab eine Infusion, welche nach wenigen Tagen einen dicken, hellgelben Schaum absetzte, der bei der Behandlung mit siedendem Alkohol eine reichliche Menge von Rubiacin lieferte. Die Krystalle müssen indessen auf einem Filter gesammelt werden, bevor das Betaharz sich abzuscheiden begonnen hat, da dasselbe von Rubiacin nicht durch Krystallisation getrennt werden kann. Durch Behandlung eines Centners Krapp mit kaltem Wasser und 12stündigem Stehenlassen desselben, erhielt ich indessen soviel Substanz, daſs nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol ich mich versichern konnte, daſs dieselbe in der That Rubiacin war. Ich glaube, daſs Folgendes die Theorie dieses Processes ist:

Rubiacin kommt in der Wurzel als solches vor, verbunden mit einer Basis, vielleicht mit Kalk, welche Verbindung in kaltem Wasser löslich ist. Durch Aussetzen des Auszugs an die Luft tritt eine Fäulniſs ein, in Folge deren eine Säure entsteht, welche zuerst Rubiacin und hierauf die anderen Substanzen ausscheidet.

Der groſsen Schwierigkeit wegen reines Rubiacin darzustellen, kann ich leider nur eine Analyse dieser Substanz anführen, nämlich:

0,3150 Grm. bei 100° getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7740 Kohlensäure und 0,0935 Wasser. Die Zusammensetzung ist hiernach :

			berechnet		gefunden
31	Aeq.	Kohlenstoff	186	67,63	67,01
9	»	Wasserstoff	9	3,27	3,28
10	»	Sauerstoff	80	29,10	29,71
			275	100,00	100,00.

Rubiacinsäure. Ich habe im Vorhergehenden die Darstellung dieser Säure mittelst Eisenoxydsalzen aus Rubiacin beschrieben. Es ist kein Grund vorhanden, die Gegenwart dieser Säure in der Pflanze selbst anzunehmen. Sie bildet sich ohne Zweifel aus Rubiacin. Zu ihrer Darstellung löst man reine Krystalle von rubiacinsaurem Kali in siedendem Wasser und bringt Salzsäure oder irgend eine andere starke Säure hinzu, welche die Rubiacinsäure als citronengelbes Pulver fällt. Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden. Kochendes Wasser, worin die Säure nur wenig löslich ist, wird von ihr gelb gefärbt. Auch in kochendem Alkohol löst sie sich in geringer Menge mit gelber Farbe auf; beim Erkalten scheidet sich Nichts aus, aber auf Zusatz von Wasser wird die Lösung irisirend, indem sich kleine Krystalle abscheiden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. Erhitzt man die Säure in einer Proberöhre, so schmilzt sie und entwickelt Dämpfe, die sich zu einem Oel verdichten, das zwar fest, aber nicht krystallinisch wird. Rubiacinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, die durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Die Lösung wird beim Erhitzen dunkler, ohne Gas zu entwickeln und auf Zusatz von Wasser entsteht nun kein Niederschlag mehr, zum Beweis, dafs eine Zersetzung stattfand. Concentrirte Salpetersäure löst Rubiacinsäure mit gelber Farbe auf und zersetzt sie beim Erwärmen allmählig unter Entwickelung rother Dämpfe. Von chromsaurem

Kali und Schwefelsäure wird sie selbst beim Sieden nicht verändert. Sie löst sich in Eisenchlorid mit rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren daraus in Flocken gefällt. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht die in Alkalien gelöste Rubiacinsäure wieder in Rubiacin über. Rubiacinsäure theilt gebeiztem Zeug in kochendem Wasser oder Alkohol eine geringe Färbung mit.

Rubiacinsaures Kali ist das einzige von mir untersuchte Salz dieser Säure. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Nadeln und Prismen von hell ziegelrother Farbe. In Alkohol ist es löslich. Die Lösungen besitzen eine blutrothe Farbe, sind aber ganz durchsichtig. Beim Erhitzen wird das rubiacinsaure Kali sogleich zersetzt, wobei eine schwache Explosion stattfindet. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Salzes Kalilauge, so ändert sie die Farbe von roth in purpurn und die siedende concentrirte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern gibt erst beim Abdampfen Krystalle. Die wässerige Lösung des Salzes gibt mit den Erd- und Metallsalzen folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag, mit Chlorbarium ein gelber Niederschlag, mit Alaun ein gelber, mit schwefelsaurem Eisenoxydul ein grünlichgrauer, mit Eisenchlorid eine rothbraune Flüssigkeit und ein geringer Niederschlag von derselben Farbe, mit Bleizucker ein rother Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein dunkelrother, mit salpetersaurem Silberoxyd ein gelber Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit sich nicht ändert, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein gelber Niederschlag, mit Quecksilberchlorid ein gelber, krystallinischer Niederschlag, mit Zinnchlorür ein schmutziggelber, mit Zinnchlorid ein hellgelber Niederschlag, mit Goldchlorid ein gelber Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nicht verändert und in Kalilauge sich mit Purpurfarbe löst.

Bei der Analyse gab das Kalisalz folgende Resultate :

I. 0,4490 Substanz gaben 0,1090 schwefelsaures Kali.
0,4350 gaben 0,7950 Kohlensäure und 0,0900 Wasser.

II. 0,3245 Substanz gaben 0,0790 schwefelsaures Kali.
0,2890 gaben 0,5315 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

Es ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung :

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
31	Aeq.	Kohlenstoff	186	51,63	51,50	51,82
7	"	Wasserstoff	7	1,94	2,29	2,55
15	"	Sauerstoff	120	33,31	33,09	32,47
1	"	Kali	47,27	13,12	13,12	13,16
			360,27	100,00	100,00	100,00.

I. 0,3785 bei 100° getrockneter Rubiacinsäure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7940 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

II. 0,3605 von einer anderen Bereitung gaben 0,7610 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

III. 0,4670 derselben Bereitung gaben 0,9775 Kohlensäure und 0,1050 Wasser.

Es ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	31	186	57,76	57,21	57,57	57,08
Wasserstoff	8	8	2,48	2,48	2,45	2,49
Sauerstoff	16	128	39,76	40,31	39,98	40,43
		322	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Rubiacinsäure, indem sie sich mit Kali vereinigt, ein Aequivalent Wasser abgiebt. Man sieht ferner, dafs Rubiacin bei der Verwandlung in Rubiacinsäure 1 Aeq. Wasserstoff verliert und 6 Aeq. Sauerstoff aufnimmt. Diese Umwandlung, sowie die umgekehrte der Säure in Rubiacin, gehen mit derselben Leichtigkeit und Sicherheit von statten, wie ähnliche Processe bei unorganischen Körpern.

Rubian. Ich habe diesen Namen dem Bitterstoff des Krapps gegeben. Es bildet einen Bestandtheil des durch Säuren in der Krappabkochung erzeugten braunen Niederschlags und löst sich nach Entfernung des Säureüberschusses in kaltem Wasser, neben Pektinsäure auf. Beide Körper lassen sich, nach dem Abdampfen der Lösung, durch Behandlung mit Alkohol trennen, worin Rubian sich auflöst. Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften: In dünnen Schichten ist es vollkommen durchsichtig und von gelber Farbe, in dickeren Massen erscheint es dunkelbraun. Die wässerige Lösung desselben ist gelb und von intensiv bitterem Geschmack. Eine concentrirte siedende Lösung desselben bildet beim Erkalten eine Gallerte und hiernach erklärt es sich, dafs man durch Behandlung von Krapp mit sehr wenig kochendem Wasser eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten gelatinirt. Diese Gallerte trocknet an einem warmen Orte zu einer gelben, firnifsartigen Haut ein. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Rubian, bläht sich aufserordentlich auf und hinterläfst einen kohligen Rückstand, der bei stärkerem Glühen vollständig verschwindet. Erhitzt man es in einer Proberöhre, so schmilzt es unter Entwickelung gelber Dämpfe, die sich zu Krystallen condensiren. Das krystallinische Sublimat hat dem Ansehen und den Eigenschaften nach grofse Aehnlichkeit mit Rubiacin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Rubian mit rother Farbe, die beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Schwarz übergeht. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. Die wässerige Lösung von Rubian gibt mit allen Säuren flockige gelbe Niederschläge, die ohne Zweifel aus der Substanz selbst bestehen. Die Lösung gibt mit Kalk und Barytwasser rothe flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Bleizucker braune Flocken, mit Silberlösung einen flockigen Niederschlag, mit Sublimat, Gallustinctur und Leimlösung keine Fällung. Alkalien röthen die Lösung und beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak,

ein Beweis, dafs Rubian Stickstoff enthält. Rubian ist der einzige stickstoffhaltige Bestandtheil des Krapps, welchen ich aufgefunden habe. Die wässerige Lösung desselben theilt gebeiztem Zeug eine schwache Färbung mit, die indessen so unbedeutend ist, dafs es als Farbstoff durchaus nicht betrachtet werden kann.

Wird eine wässerige Lösung von Rubian bei Luftzutritt in der Wärme abgedampft, so scheidet sich eine dunkelbraune Substanz ab, welche in harzartigen Tropfen zu Boden sinkt, so dafs der Rückstand nach dem Verdampfen des Wassers nicht wieder vollständig darin aufgelöst werden kann und bei abermaliger Verdampfung der filtrirten Flüssigkeit wiederholt sich diese Abscheidung, so wie es bei dem Extractivstoff der Fall ist. Diese dunkelbraune Substanz schmilzt in kochendem Wasser zu Tropfen, die beim Erkalten spröde sind. Ueberhaupt zeigt dieselbe grofse Aehnlichkeit mit dem Körper, den ich Alphaharz genannt habe. Indessen scheint mir dieselbe aus mehr als einer Substanz zu bestehen, denn beim Erhitzen in einer Glasröhre gibt sie ein reichliches Sublimat, das aus durchsichtigen gelben Krystallen besteht. Diese Krystalle haben viel Aehnlichkeit mit Rubiacin. Wird es mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid behandelt, so wird die Flüssigkeit rothbraun und gibt nach dem Filtriren mit Säuren einen gelben Niederschlag, woraus folgt, dafs es entweder Alphaharz oder Rubiacin oder beide enthält.

Alphaharz. Es besitzt eine dunkelbraune oder röthlichbraune Farbe. In der Kälte ist es spröde und pulverisirbar; bei 65° wird es weich und schmilzt gegen 100° zu dunkelbraunen Tropfen. In kochendem Wasser ist es wenig löslich; beim Erkalten setzen sich gelbe Flocken ab, die auf Zusatz von Säure sich vermehren. In Alkohol löst es sich mit orangener Farbe; die Lösung röthet nicht Lackmuspapier. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelorangener Farbe und wird durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe auf.

Die ammoniakalische Lösung verliert beim Kochen kein Ammoniak, aber der durch Abdampfen erhaltene Rückstand enthält nur wenig Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium purpurne, mit Alaum und mit salpetersaurem Silberoxyd schmutzigrothe Niederschläge. Es löst sich in Eisenchlorid mit dunkel rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren wieder in Flocken daraus gefällt. Leitet man Chlorgas durch eine alkalische Lösung des Harzes, so wird sie entfärbt und Säuren geben nun keinen Niederschlag mehr. Wird gebeiztes Zeug in siedendem Wasser gekocht, in welchem etwas Harz suspendirt ist, so nimmt dasselbe bei Alaunbeize eine orangene Farbe, bei Eisenbeize eine braune Farbe an. Die Färbung ist indessen so gering, dafs es nicht wahrscheinlich scheint, dafs dieses Harz irgend etwas bei der Krappfärberei zu dem erwünschten Effect beiträgt. Im Gegentheil äufsert es einen schädlichen Einflufs, indem die ungebeizten Stellen des Zeugs, welche weifs bleiben sollten, eine unangenehme gelbe Färbung annehmen.

Betaharz. Dieses Harz wird aus der siedenden alkoholischen Lösung als hellbraunes Pulver abgesetzt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers schmilzt es kaum, sondern wird dabei weich und zusammenhängend. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt mit Hinterlassung einer geringen rothen Asche. In siedendem Wasser löst es sich wenig mit gelber Farbe auf; die Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, aber auf Zusatz von Säure fallen einige gelbe Flocken nieder, worauf die Flüssigkeit farblos erscheint. Die alkoholische Lösung ist dunkelgelb und röthet Lackmuspapier. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit schmutzigrother Farbe auf, die im ersteren Falle einen Stich in's Purpurne hat. Chlor zerstört diese Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und

Chlorcalcium schmutziggelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält sich dieses Harz wie das vorige.

Pektinsäure. Der Theil des durch Säuren in der Krappabkochung erzeugten dunkelbraunen Niederschlags, der in Alkohol unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist, besteht aus Pektinsäure. Ich habe denselben nicht genauer untersucht, da seine Reactionen zeigen, dafs er Pektinsäure ist. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sie sich allmählig in bräunlichen Schuppen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. In diesem Zustande hält sie etwas Farbstoff zurück, wie man aus ihrer rothgefärbten Lösung in Alkalien sieht. Beim Verbrennen hinterläfst sie beträchtlich viel Asche. Die wässerige Lösung hat eine schwach saure Reaction; sie giebt mit allen Säuren flockige, gelbe Niederschläge; durch Alkohol wird sie gallertartig gefällt; mit fast allen Alkalisalzen giebt sie flockige Niederschläge, mit Kalk- und Barytwasser gallertartige, rosenrothe Fällungen. In kaustischen und kohlensauren Alkalien schwillt sie aufserordentlich auf und wird beim Kochen gelöst.

Xanthin. Die nach früher angegebenem Verfahren dargestellte Substanz ist natürlich nicht rein, indem sie beim Verbrennen sehr viel Asche hinterläfst und wahrscheinlich Zucker enthält. Sie bildet einen dicken, gelben oder braunen Syrup, der sich nicht trocknen läfst und an der Luft noch mehr Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen schwillt sie auf und entwickelt den Geruch nach Aceton. Die Asche besteht aus kohlensaurem Kalk, Magnesia und Kali. Offenbar enthält die Substanz die essigsauren Salze dieser Basen, die sich bei der Fällung mit Bleiessig gebildet haben, während phosphorsaures Bleioxyd niederfiel. Xanthin besitzt einen widrigen Geschmack, der zugleich bitter und süfs ist. Es löst sich auch in Alkohol auf, ist in Aether aber unlöslich. Kocht man es in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure einige Zeit, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch und die Lösung wird allmählig dunkelgrün

und setzt ein dunkelgrünes Pulver ab. Setzt man zu einer Lösung kaustisches Alkali, so wird dieselbe braun und beim Kochen entweicht wenig Ammoniak. Es giebt mit keinem Reagens Niederschläge, aufser in Folge einer Zersetzung. Dampft man die wässerige Lösung desselben wiederholt bei Luftzutritt ab, so wird dieselbe braun und setzt ein braunes Pulver ab.

Gebeiztes Zeug nimmt in einer kochenden Xanthinlösung keine Färbung an; wenn aber die Lösung in Folge der Einwirkung der Luft braun geworden ist, so nehmen sowohl Thonerde als Eisenbeizen eine braune Färbung an, während die ungebeizten Stellen einen braunen Stich erhalten. Es ist daher dasselbe beim Krappfärben sehr nachtheilig und seine Entfernung ist ein Vortheil, der bei der Umwandlung von Krapp in Garancin stattfindet.

Ich habe im Vorhergehenden alle diejenigen Substanzen beschrieben, welche ich aus Krapp ausziehen und von einander trennen konnte, und ich werde nun einige Worte über den Procefs des Krappfärbens hinzufügen.

Man wird sich aus der Beschreibung der verschiedenen im Krapp enthaltenen Substanzen erinnern, dafs nur eine derselben, nämlich Alizarin, im Stande ist, die Farben hervorzubringen, zu deren Erzeugung man den Krapp anwendet. Alle anderen haben entweder keine Wirkung oder eine sehr geringe, ja selbst schädliche. Es ist daher klar, dafs alle Theorien und Ansichten über das Vorhandenseyn verschiedener gleichbedeutender Farbstoffe, über Krapppurpur, der die eine Wirkung, und Krapproth, das eine andere hervorbringen soll u. s. w., durchaus der Begründung entbehren. Es ist indessen nöthig, die Wirkung, welche durch Anwendung aller der Substanzen zusammen entsteht, wie sie der Krapp enthält, in Betracht zu ziehen. Jedermann, der sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, hat die sonderbare und scheinbar unerklärliche, aber wohl constatirte Thatsache beobachtet, dafs es unmöglich ist, schöne und dauernde Farben mit

Krapp hervorzubringen, wenn nicht die Wurzel eine gewisse Menge von Kalk enthält, oder man Kalk in einer oder der andern Form während des Processes zusetzt. Wenn das zum Färben benutzte Wasser kalkhaltig ist, so ist ein weiterer Zusatz von Kalk unnöthig, wie Hausmann *) schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts gefunden hat. Es läfst sich diese Thatsache leicht auf folgende Art nachweisen: Man behandelt von zwei gleichen Gewichtsmengen Krapp die eine mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, und wäscht hierauf die Säure vollständig mit kaltem Wasser aus. Die Färbekraft der so behandelten Krappmenge ist weit geringer als die der anderen. Die einzige Wirkung aber, welche Salzsäure oder Schwefelsäure äufserte, war die Auflösung von Kalk und anderen Basen der Wurzel. Versetzt man dagegen den mit Wasser ausgewaschenen Krapp mit einer geringen Menge von Kalk, in der Form von Kalkwasser oder Kalkmilch, so zeigt sich nun seine färbende Kraft nicht nur eben so grofs wie früher, sondern im Falle man die richtige Menge Kalk anwandte, ist sie selbst gröfser geworden. Um nun aber die Ursache der günstigen Wirkung des Kalks aufzufinden, habe ich eine Reihe von Versuchen mit den einzelnen von mir getrennten Substanzen des Krapps angestellt, welche folgende Resultate gaben:

Alizarin hat die gröfste Wirkung beim Färben, wenn es allein angewendet wird. Ein Zusatz von Kalk, selbst in geringer Menge, vermehrt nicht die färbende Kraft, sondern hebt im Gegentheil die Wirkung desjenigen Theils auf, mit dem es sich verbunden hat. Rubiacin, Alphaharz und Betaharz im freien Zustande, gemeinschaftlich mit Alizarin angewendet, sind etwa gleich nachtheilig. Roth, Schwarz und besonders Purpur schwächen sie, während sie die weifsen Theile gelblich färben. In Verbindung mit Kalk verstärken sie nicht die färbende Kraft des

*) Annales de Chimie. X. 326.

Alizarins, aber sie wirken nun nicht mehr nachtheilig auf dasselbe ein, Pektinsäure hindert die Wirkung des Alizarins fast vollständig, pektinsaurer Kalk dagegen ist ganz ohne Einflufs. Rubian hat im freien Zustande oder in Verbindung mit Kalk weder eine fördernde, noch eine nachtheilige Wirkung. Von allen Substanzen des Krapps ist beim Färben nur Alizarin nützlich, alle anderen aber im freien Zustande nachtheilig, am meisten Pektinsäure. Wenn nun Alizarin und Pektinsäure in dem Färbebade zusammen sich befinden, so verbindet sich, wie mir ein Versuch zeigte, letztere in Folge der gröfseren Verwandtschaft zu Basen mit der Thonerde und dem Eisenoxyd und das Alizarin krystallisirt beim Erkalten des Bades heraus. Dasselbe findet ohne Zweifel statt, im Falle Rubiacin oder eines der Harze vorhanden sind. Der Nutzen des Kalks erklärt sich hiernach sehr einfach; derselbe verbindet sich mit den im freien Zustande schädlichen Substanzen, wie Pektinsäure, Rubiacin und die Harze, die mehr elektronegativ sind, so dafs Alizarin sich mit den schwächeren Basen, wie Thonerde und Eisenoxyd, verbinden kann. Setzt man einen Ueberschufs von Kalk zu, so wird sich auch das Alizarin damit vereinigen und die Thonerde und das Eisenoxyd werden farblos bleiben. Der ganze Procefs ist hiernach mit unseren früheren Beobachtungen und den Gesetzen der Verwandtschaft in Uebereinstimmung gebracht. Es ist wahrscheinlich, dafs der Kalk nicht absolut nothwendig ist, sondern auch durch Kali, Natron, Magnesia oder Baryt ersetzt werden kann, da derselbe aber am wohlfeilsten ist, so wäre es von keiner practischen Bedeutung, ein Ersatzmittel aufzufinden. Ich habe bei den vorhergehenden Bemerkungen Xanthin aufser Acht gelassen. Während des Krappfärbens wird diese Substanz ohne Zweifel oxydirt und setzt die früher erwähnte braune Substanz an alle Theile des Zeugs ab. Diese Substanz wird nebst der Pektinsäure, dem Rubiacin und den Harzen später entfernt, indem man das Zeug durch eine siedende Seifenbrühe gehen läfst.

Das Alkali der Seife löst diese Substanzen auf, während die fette Säure in Verbindung mit Alizarin, Thonerde und Eisenoxyd auf dem Zeuge bleibt. Um das Alizarin in dem gefärbten Zeug analytisch nachzuweisen, habe ich mehrere Ellen desselben, das nicht mit Seife behandelt war, mit Salzsäure behandelt, hierdurch Thonerde und Eisenoxyd entfernt, und die darauf zurückgebliebene orangefarbene Substanz mit kaustischem Kali behandelt. Die braunrothe Lösung wurde nun mit Säure gefällt und der Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von Alizarin, vermengt mit einem Pulver, das wahrscheinlich Betaharz war und wenige glimmerartige Blättchen, die, wie es schien, Rubiacin waren. Es blieb ein in Alkohol unlöslicher brauner Rückstand, der wahrscheinlich das braune Oxydationsproduct des Xanthins war, nebst etwas Pektinsäure, die durch kochendes Wasser gelöst wurde. Aus dem mit Seife behandelten Zeug erhielt ich auf gleiche Weise Alizarin und eine weifse Masse einer fetten Säure. Es blieb dabei nur eine Spur von in Alkohol unlöslicher Substanz.

Die vorstehenden Bemerkungen haben eine grofse Wichtigkeit für die Fabrikation und Behandlung des Garancins. Garancin ist der technische Name für ein Krapppräparat, das durch Behandlung der Wurzel mit heifser Schwefelsäure, bis zur Annahme einer dunkelbraunen Farbe erhalten wird, worauf man dieselbe mit Wasser bis zur Entfernung der freien Säure auswäscht. Die Vortheile, welche das Garancin vor dem Krapp darbietet, bestehen in schönerer Färbung und darin, dafs die weifsen Partien des Zeugs keinen Stich in's Gelbe oder Braune annehmen, sowie auch die färbende Kraft desselben gröfser ist, als die des Krapps, woraus es bereitet wurde. Man hat angenommen, dafs durch die Schwefelsäure der Gummi, Schleim, Zucker etc. zerstört werde, während der Farbstoff unangegriffen bleibe, und in Betreff der gröfseren Wirkung hat man gesagt, dafs der

Farbstoff in den Zellen der Pflanze enthalten sey, so dafs er durch Wasser nicht gelöst werden kann, was aber nach Zerstörung der Zellen durch Schwefelsäure stattfinde. Diesen Annahmen mufs indessen entgegengesetzt werden, dafs die schädlichen Bestandtheile des Krapps von Schwefelsäure nicht zerstört werden, mit Ausnahme des Xanthins und in Betreff der Zerstörung der Zellen kann ich versichern, dafs man die gleiche Wirkung erhält, wenn man so verdünnte Schwefelsäure nimmt, dafs die Holzfaser nicht davon angegriffen wird. Ich glaube, dafs die vorzüglichere Wirkung des Garancins nur zwei Ursachen zugeschrieben werden kann. Ich habe früher gezeigt, dafs ein Theil des Farbstoffs in der Wurzel mit Kalk und Magnesia verbunden vorkommt, welche Verbindung unlöslich und unfähig zum Färben ist und die eine Wirkung der Säure besteht daher darin, dafs Kalk und Magnesia entfernt werden und das Alizarin frei gemacht wird. Zweitens wird aber auch das schädliche Xanthin durch das Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt, da es durch Säuren nicht niedergeschlagen wird. Im Falle man heifse Säure anwendet, so wird das Xanthin, theilweise wenigstens, in die dunkelgrüne Substanz umgewandelt und daher rührt die dunkle Farbe des Garancins und nicht von zerstörter Holzfaser, wie man annahm. Nach der Behandlung mit Säuren bleiben die erwähnten Substanzen des Krapps in freiem Zustande zurück und es ist daher nothwendig, eine Base zuzusetzen. Ich glaube, dafs die Fabrikanten von Garancin gewöhnlich Soda anwenden, doch halte ich für besser, Kalkwasser zu gebrauchen.

Znm Schlusse möchte ich noch einen Vorschlag machen, der für Fabrikanten in Krappgegenden von Wichtigkeit seyn kann. Ich habe mehrmals nachgewiesen, dafs aller freie Farbstoff des Krapps sich durch kochendes Wasser ausziehen läfst und durch Zusatz einer geringen Menge freier Säure wieder gefällt wird. Es wäre daher des Versuchs werth, ob es nicht vorzuziehen sey, die Krappwurzel an dem Orte, wo sie gezogen wird, mit

siedendem Wasser auszuziehen, zur Flüssigkeit Säure zu setzen und den Niederschlag absitzen zu lassen, ihn mit kaltem Wasser auszuwaschen und zuletzt mit wenig Kalkwasser zu behandeln, worauf er endlich getrocknet und zu einem feinen Pulver verarbeitet werden kann. Dieses Pulver würde alle Vortheile des Garancins darbieten und zugleich sehr viel Transportkosten ersparen. Der Rückstand liefse sich in Garancin für die Consumtion in der Nähe benutzen.

Ueber das Königswasser;

von *Gay-Lussac* *).

Das Königswasser, ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure in unbestimmten Verhältnissen, obgleich schon den Alchimisten bekannt und von unbestreitbarer Wichtigkeit, ist vielleicht die einzige Verbindung von so altem Datum, deren wahre Natur die Wissenschaft noch nicht kennen gelehrt hat.

Nach der Entdeckung der dephlogistisirten Salzsäure (Chlor) durch Scheele, schrieb Bergmann die Eigenschaften des Königswassers Gold aufzulösen, der durch Salpetersäure dephlogistisirten Salzsäure zu. Berthollet bildete sich fast dieselbe Ansicht von dem Königswasser, indem er aber die phlogistische Sprache in die neue chemische Sprache übersetzte, sagte er: »In dem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure vereinigt sich letztere, theilweise wenigstens, mit einem Theil der in der Salpetersäure enthaltenen Lebensluft und entweicht in der Form von dephlogistisirter Salzsäure, während das Salpetergas, das zugleich mit der dephlogistisirten Salzsäure gebildet wird, in dem Königs-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIII. p. 203.

wasser durch die beiden Säuren zurückgehalten wird, besonders aber durch die Salpetersäure, zu der es, wie man weifs, eine grofse Verwandtschaft hat.« Berthollet zeigte aufserdem, dafs sich neben Chlor kein Stickoxydgas entwickeln könne, indem er an die in einer früheren Abhandlung von ihm mitgetheilte Beobachtung erinnerte, dafs diese beiden Gase in dem Augenblicke der Mischung sich unmittelbar miteinander verbinden und eine beträchtliche Volumverminderung zeigen.

Die Erklärung Berthollet's, wenn man die falsche Ansicht, welche er von der dephlogistisirten Salzsäure als einer Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff hatte, berichtigt, ist noch jetzt diejenige, welche bei der Mehrzahl der Chemiker vorwaltet; im Laufe der Abhandlung werde ich indessen zeigen, dafs sie sich auf schlecht beobachtete Thatsachen stützt und dafs sie nothwendig modificirt werden mufs.

Man verdankt Humphry Davy eine Bemerkung über das Königswasser; dieselbe enthält indessen keine bemerkenswerthe Thatsache und hat Nichts zur Lösung der Frage beigetragen. Er hat behauptet, aber mit Unrecht, dafs, wenn man die Salpetersäure des Königswassers mit Stickoxydgas sättige, sie keine Einwirkung auf Gold oder Platin äufsere.

Edmund Davy hat endlich das 50jährige Stillschweigen gebrochen, das in der Wissenschaft über dieses Räthsel herrschte. Er beobachtete, dafs man durch Behandlung von gepulvertem Kochsalz mit concentrirter Salpetersäure ein Gasgemenge von orangegelber Farbe erhalte, welches Chlor und ein eigenthümliches, von Wasser leicht absorbirbares Gas enthalte. Es gelang Edmund Davy nicht, beide Gase genau zu trennen, da beide das Quecksilber angreifen; da aber das neue Gas viel schwerer als Luft ist, so soll er es fast rein erhalten haben, indem er es aus der Retorte, in der es erzeugt wurde, in Flaschen mit enger, eingeriebener Oeffnung, mit Hülfe einer gekrümmten, auf den Boden der Flasche reichenden Glasröhre, leitete.

Durch Schütteln mit Quecksilber absorbirte er das Chlor und machte Stickoxydgas frei und fand so die Zusammensetzung des Gases zu gleichen Volumen eines jeden Gases, ohne Condensation, und hieraus schlofs er, dafs das specifische Gewicht desselben 1,759 sey. Wenn es erlaubt ist, aus dem Auszug von E. Davy's Untersuchung zu schliefsen, dafs er das nach seinem Verfahren erhaltene Gas für fast rein gehalten habe, so mufs man an der Genauigkeit der Resultate zweifeln; aber die hauptsächlichste von ihm gefundene Thatsache, die Bildung eines eigenthümlichen Gases durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kochsalz, gehört ihm unbestreitbar an. E. Davy hat auch die Beobachtung Berthollet's bestätigt, dafs Chlor und Stickoxydgas sich bei der Berührung unmittelbar verbinden; und er hat aufserdem angegeben, dafs das Product dieser Vereinigung von derselben Natur sey, wie das durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kochsalz entstehende. Es sey diefs das Product, das von Berthollet und von allen folgenden Chemikern für Salpetergas gehalten wurde.

Nach E. Davy's Untersuchung folgte die von Baudrimont *), welcher durch eine Kältemischung das aus Königswasser sich entwickelnde Gas condensirte, wodurch er eine bei — 7° siedende, tief rothbraune Flüssigkeit erhielt, deren Zusammensetzung er durch die Analyse zu $NO_3 Cl_2$ fand, wonach es Salpetersäure sey, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten seyen. Er nannte dieselbe Chlorsalpetersäure und betrachtete sie als den wirksamen Bestandtheil des Königswassers.

Obgleich man sich nicht verhehlen kann, dafs die Arbeiten von E. Davy und Baudrimont die Natur des Königswassers nicht vollständig aufgeklärt haben, so enthalten dieselben doch sehr wichtige Thatsachen, welche eine gröfsere Aufmerksamkeit

---

*) Diese Annalen. Bd. LIX. S. 89.

verdient hätten. Indessen begnügt sich Berzelius*), indem er von Baudrimont's Arbeit spricht, zu sagen :

»Es ist nicht leicht, sich eine bestimmte Ansicht von der Natur der Chlorsalpetersäure zu bilden, *wenn diese Verbindung überhaupt existirt.* Nach der Art, wie wir die Verbindungen ansahen, scheint es uns wenig wahrscheinlich, dafs das Chlor mit dem Sauerstoff das Radical theile und dasselbe auf einen höheren Oxydationsgrad bringe und wir ziehen daher vor, diese Verbindung als ein salpetersaures Sesquichlorid anzusehen, nach der Formel : $2\,NCl_6 + 3\,NO_5$.«

Ohne die Ansicht von Berzelius beurtheilen zu wollen, mufs ich doch bemerken, dafs der berühmte Chemiker nicht von der Existenz der Chlorsalpetersäure Baudrimont's überzeugt zu seyn scheint und dafs er trotzdem fortfährt, mit der Mehrzahl der Chemiker das Königswasser auf gleiche Weise zu betrachten, wie Berthollet und Davy. Um diese Lücke daher auszufüllen, will ich das Resultat meiner eigenen Beobachtungen mittheilen.

Setzt man Königswasser, aus 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure, oder auch nach einem beliebigen Verhältnisse dargestellt, einer Temperatur von 90—100° im Wasserbade aus, so entsteht ein Gas, das, nachdem es in einer vorgelegten Flasche einige Tropfen Flüssigkeit abgesetzt hat, man durch eine Chlorcalciumröhre leitet, worauf es sich, wie Baudrimont angegeben, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz verdichten läfst. Das hieraus entweichende Gas ist ein Gemenge von Chlor, mit einer gewissen Menge des Dampfes, dessen Condensation verhindert wurde. Ich bezeichne vorläufig das flüssige Product

*) Berzelius Traité de Chimie; traduction par Hoefer et Esslinger I. 745.

mit dem Namen *Unterchlorsalpetersäure* (acide hypochloronitrique) nach später zu erwähnenden Analogien.

Da diese Säure sehr flüchtig ist — sie siedet bei etwa — 7° — so ist es begreiflich, dafs die Luft des Gefäfses und das Chlor eine beträchtliche Menge derselben fortführen müssen, besonders je mehr die Temperatur der Kältemischung sich erhöht. Man mufs daher den durch Luft eingenommenen Raum der Gefäfse möglichst verringern und die Erwärmung der Kältemischung zu verzögern suchen. Das gasförmige Product des Königswassers besitzt, wenn man es in einer Flasche von 1 Liter Inhalt auffängt, eine citronengelbe Farbe, die sehr verschieden ist von der einer Mischung von Chlor und salpetrigen Dämpfen. Nachdem aber dieses Product die Kältemischung passirt hat, wodurch der gröfsere Theil des Dampfes von Unterchlorsalpetersäure condensirt wird, besitzt es in einer Flasche von 1 Liter Inhalt genau die Farbe des Chlors.

Fig. 1 zeigt den zur Darstellung der Unterchlorsalpetersäure dienlichen Apparat:

A, Flasche, welche das Königswasser enthält, im Wasserbade stehend.

B, Kleines Gefäfs zur Aufnahme der Tropfen bestimmt, welche mit übergehen.

C, C′, Flasche von 1 Liter Inhalt, um die Farbe des Gasgemenges zu zeigen.

D, Trockenröhre, mit Chlorcalciumstücken gefüllt.

E, Bauchige Flasche in der Kältemischung; die Enden der zwei Röhren sind ausgezogen.

F, Kältemischung von Eis und Salz.

G, Gefäfs zur Aufnahme der Kältemischung; der Zwischenraum ist mit Sägespähnen oder mit Haferspreu ausgefüllt.

H, Röhre mit zwei Kugeln, worin etwas Wasser. Es dient dazu, den Gang der Operation jeden Augenblick zu zeigen.

Die letzte Röhre J leitet das Gas in das Kamin.

Der beschriebene Apparat dient zur Demonstration; zur blofsen Darstellung der Unterchlorsalpetersäure sind die Flaschen C und C′ überflüssig.

Die Abbildung zeigt deutlich die Form des Fläschchens, worin sich die Flüssigkeit condensirt, sowie die Art der Verbindung mit dem Apparat. Sobald man die Operation einhält und während sich noch einige Gasblasen entwickeln, macht man die Spitze K von dem Apparate frei und schliefst sie sogleich mit Hülfe einer kleinen Weingeistlampe. Es gelingt diefs sehr sicher, wenn man die Flamme 1—2 Centimeter von dem Ende der Röhre anbringt und das Glas auszieht, sobald es gehörig weich geworden ist. Trotz des geringen Druckes im Apparat nähern sich die Wände und schmelzen zusammen, so dafs man, ohne ein Aufblasen der Röhre befürchten zu müssen, die Spitze zuschmelzen kann.

Nach Beendigung dieser Operation macht man das andere Ende frei und verfährt damit auf gleiche Weise.

Die so erhaltene Flüssigkeit läfst sich beliebig lang aufheben, am sichersten in einem Gefäfs mit Wasser.

Gehen wir nun zur Analyse über. Es ist unbestreitbar, dafs sich neben der Flüssigkeit viel Chlor bildet und es zeigt diefs, dafs die Formel Baudrimont's NO_3 Cl_2 nicht die richtige seyn kann, da dieselbe nicht die gleichzeitige Entwickelung von Chlor erklärt. Welches ist aber die wahre Zusammensetzung der Flüssigkeit?

Die Analyse läfst sich leicht bewerkstelligen; sie stützt sich auf die Thatsache, dafs der Dampf sich in Berührung mit Wasser zersetzt und das Chlor sich hierauf leicht durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmen läfst.

Um die Operation leichter und sicherer zu machen, giebt man dem Gefäfs, das die zu analysirende Substanz enthält, die in Fig. 2 abgebildete Form. Nachdem man dasselbe gewogen, macht man nahe an der Spitze einen feinen Feilstrich, bringt

sie hierauf unter die Glocke C von etwa ½ Liter Inhalt, die destillirtes Wasser enthält und bricht mit einer Zange die Spitze ab, die man nebst dem übrigen Theil des Gefäfses wiegt. Man thut gut vor dem Oeffnen des Gefäfses, dasselbe einige Augenblicke in eine Kältemischung zu tauchen, um die Verdampfung zu verlangsamen.

Gesetzt, die Flasche wäre nun geöffnet; der Dampf der Substanz entweicht in schnellem Strom, ohne jedoch stürmisch zu werden, im Falle die Temperatur der Flüssigkeit nur wenige Grade ihren Siedepunct übersteigt; aufserdem nimmt bald die Verdampfung durch die Kälte, welche sie erzeugt, an Stärke ab. In dem Mafse, als der Dampf mit Wasser in Berührung kommt, wird er absorbirt und augenblicklich ohne Gasentwickelung zersetzt, oder im Falle einige Blasen auftreten, werden sie sehr bald absorbirt. Sobald alle Flüssigkeit verdampft ist, oder auch nur nahezu, erwärmt man das Gefäfs, um nach dem Erkalten einen luftverdünnten Raum zu erzeugen. Das Wasser dringt in der That ein und erfüllt ihn ganz. Am einfachsten bricht man nun die andere Spitze ab, um der Luft Zutritt zu gestatten. Man hat demnach in dem Wasser alle angewandte Chlorsalpetersäure und man mifst nun das Volumen der Lösung, um später aliquote Theile derselben zur Analyse zu verwenden. Die Lösung enthält salpetrige Säure und Salzsäure, aber kein freies Chlor. In der That entfärbt sie sogleich übermangansaures Kali, aber nicht eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure. Folgendes sind die Resultate einer Analyse :

Angewandte Substanz . . .	6,370	Grm.
Zur Fällung verbrauchtes Silber	13,458	»
Aequivalente Chlormenge . .	4,4239	»

Durch die Analyse mittelst Quecksilber sieht man nun, dafs die Verbindung constant in Chlor, das mit dem Quecksilber sich vereinigt und in reines Stickoxydgas zersetzt wird. Es ist daher 6,370 — 4,4239 = 1,9461 das Gewicht des Stickoxydgases,

das mit 4,4239 Chlor verbunden ist. Indem man diefs Verhältnifs auf Aequivalente berechnet, findet man auf 1 Aeq. Chlor 0,52 Aeq. Stickoxydgas oder durch Verdoppelung, auf 2 Aeq. Chlor 1,04 Aeq. Stickoxydgas.

In einer anderen mit 11,879 Grm. Flüssigkeit angestellten Analyse bedurfte es 25,106 Grm. Silber, entsprechend 8,2526 Grm. Chlor. Indem man wieder auf 2 Aeq. Chlor berechnet, findet man 1,04 Aeq. Stickoxydgas, oder dasselbe Resultat wie früher, obgleich die Substanz von einer anderen Bereitung herrührte, die indessen unter denselben Bedingungen stattgefunden hatte.

Die aus dem Königswasser erhaltene Flüssigkeit besteht demnach in ganzen Zahlen aus 2 Aeq. Chlor oder 4 Volumen und 1 Aeq. Stickoxydgas, das gleichfalls 4 Vol. einnimmt und hat die Formel : $NO_2\ Cl_2$.

Dieselbe erklärt vollkommen die gleichzeitige Entwickelung von Chlor. Zu ihrer Bildung verliert die Salpetersäure 3 Aeq. Sauerstoff, welche 3 Aeq. Chlor freimachen, wovon 2 sich mit dem entstandenen Stickoxydgas vereinigen, während das dritte entweicht.

Das unter verschiedenen Umständen bereitete Königswasser gibt indessen Flüssigkeiten von verschiedener Zusammensetzung. Indem ich die Salzsäure durch Kochsalz ersetzte, welches mit käuflicher Salpetersäure kaum bedeckt war, habe ich auf 2 Aeq. Chlor 1,30 Aeq. Stickoxydgas und ein anderes Mal selbst 1,53 Aeq. erhalten. Indem ich in das Königswasser Gold brachte, habe ich im Gegentheil etwas weniger als 1 Aeq. Stickoxydgas auf 2 Aeq. Chlor gefunden. Diese Resultate leiten uns natürlich zu dem Schlusse, dafs das Product $NO_2\ Cl_2$ nicht das einzige ist, das aus Königswasser entstehen kann und in der That werde ich zeigen, dafs zum wenigsten noch eine Verbindung $NO_2\ Cl$ existirt.

Gehen wir nun zur Analyse des Dampfs über, den die aus

Königswasser dargestellte Flüssigkeit liefert; ich bezeichne ihn einfach mit Dampf der Chlorsalpetersäure. Die Analyse läfst sich sehr genau mit Hülfe von Quecksilber bewerkstelligen und bei Anwendung des folgenden Apparates (Fig. 3) bietet sie durchaus keine Schwierigkeiten dar.

Man nimmt mehrere graduirte Röhren T und verschliefst jede mit einer kleinen Korkscheibe V, die bis zu einem bekannten Theilstrich der Röhre reicht und somit die Capacität derselben bestimmt. Die Scheibe ist von einem kleinen Loch durchbohrt, das hinreicht, um die zu einem sehr feinen Faden ausgezogene Röhre N frei ein- und austreten zu lassen.

Wenn man eine Röhre mit Dampf füllen will, so taucht man das die Chlorsalpetersäure enthaltende Fläschchen in eine Kältemischung und bricht die eine Spitze ab, welche man mit der Röhre N verbindet. Wenn man die Kältemischung entfernt, so füllt sich die Röhre schnell mit Dampf an. Man macht nun die Röhre von dem übrigen Apparate frei, verschliefst die Oeffnung der Scheibe mit dem Finger, kehrt sie über Quecksilber um und nimmt die Scheibe ab. Es ist anzurathen, die Röhre nicht mit der Hand anzufassen, um die Erwärmung zu vermeiden, sondern einen Halter von Holz M anzuwenden. Sobald die Röhre über Quecksilber umgedreht ist, wird das Metall schnell angegriffen; zur Vollendung der Wirkung bedarf es indessen einer langen Zeit. Man verkürzt dieselbe bis auf wenige Minuten, wenn man das Gas in eine gröfsere Röhre überträgt und heftig bewegt. Das Ende der Operation erkennt man an der Entfärbung des Gases und besonders an dem Aufhören der Einwirkung auf Quecksilber, wenn man es in die ursprüngliche Röhre zurückbringt, nachdem man das darin befindliche Quecksilberhäutchen entfernt hat. Der Rückstand besitzt alle Eigenschaften des Stickoxydgases; er wird von einer concentrirten Eisenchlorürlösung vollständig absorbirt.

Das durch Einwirkung auf Quecksilber erhaltene Pulver

scheint ein Gemenge von Chlorür und von Metall zu seyn. Indem ich es stark in einer Röhre erhitzte, habe ich keine rothen Dämpfe bemerken können.

Die ersten Portionen des Gases, welche analysirt wurden, gaben 50; 51,4 Thle. Stickoxydgas auf 100 Thle. des angewandten Gases; die folgenden aber 65,7; 71,7 Stickoxydgas.

In einer zweiten Versuchsreihe erhielt ich aus einer anderen Flüssigkeit 41,0; 60,2; 75,0 Stickoxydgas.

Diese Resultate bestätigen demnach, dafs die flüssige Chlorsalpetersäure ein Gemenge ist, wie auch die Analyse mit salpetersaurem Silberoxyd schon gezeigt hatte. E. Davy und Baudrimont sagen zwar, dafs ihr Dampf die Hälfte seines Volums Stickoxydgas gebe, aber das Resultat E. Davy's verdient kein Vertrauen, weil er das stets vorhandene Chlor nicht davon getrennt hat. Baudrimont dagegen scheint sich mit einer sehr geringen Anzahl von Versuchen begnügt zu haben und nur die ersten Portionen des von der Flüssigkeit gelieferten Dampfes untersucht zu haben.

Nach der Analyse des Dampfes durch Quecksilber habe ich die Dichtigkeit der letzten Portionen desselben genommen. Ich habe hierzu eine sehr leichte Flasche mit eingeriebenem Stopfen benutzt von 0,620 Liter Inhalt, welche mit Dampf gefüllt wurde, auf die Weise wie Figur 4 zeigt.

Der Stopfen B war auf einer Zone Z von 2—3 Millimeter leicht mit Fett bestrichen, und schlofs so hermetisch, ohne dafs man ein Angreifen des Fetts durch den Dampf befürchten mufste, da derselbe nur durch einen ringförmigen, sehr langen und äufserst engen Canal dahin gelangen konnte. Die gefundene Dichte betrug 2,209.

Wenn der Dampf aus gleichen Raumtheilen Chlor- und Stickoxydgas ohne Condensation bestände, so wäre die berechnete Dichte nur 1,740. Ich werde später auf dieses Resultat zurückkommen und jetzt nur die Existenz einer anderen Ver-

bindung zeigen, welche sich im Augenblicke der Mischung von Chlor und Stickoxydgas bildet.

Ich habe in dieselbe Flasche einen Strom von Chlor und Stickoxydgas eintreten lassen, welche hierauf in ein, in einer Kältemischung befindliches Gefäfs geleitet wurden. Die Verbindung gab sich in der Flasche durch eine hell orangegelbe Farbe zu erkennen und in dem erkalteten Gefäfs durch ein flüssiges, tief rothbraunes Product, das vollkommen dem aus Königswasser erhaltenen, in Beziehung auf seine grofse Flüchtigkeit, sein Verhalten gegen Wasser und, wie man später sehen wird, auch einigermafsen seine Zusammensetzung glich. Zur Darstellung des Stickoxydgases habe ich eine Mischung von Eisenchlorür, Salzsäure und Salpeter angewandt, das nach Pelouze's Beobachtung dieses Gas rein liefert. Ein Kolben wird zu $^3/_4$ etwa mit einer Mischung aus 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Eisenchlorür angefüllt, welches letztere aus gleichen Raumtheilen der nämlichen Säure und Wasser dargestellt wurde. Das Gemenge wird im Wasserbade in der Nähe des Siedepuncts erhalten. Fig. 5 zeigt die Zusammensetzung des Apparates.

B, Kolben mit Eisenchlorür und Salzsäure.

T, Röhre von 5—6 Millimeter Durchmesser; sie dient dazu, in den Kolben Krystalle von Salpeter einzubringen; es ist indessen bequemer, denselben zu pulvern und mit Wasser einen sehr dicken Teig daraus zu machen, den man in kleine Cylinder C formt, welche nach dem Trocknen hinreichende Consistenz besitzen.

C, Waschflasche mit etwas Wasser.

D, Trockenröhre mit Chlorcalcium.

E, Flasche, in welche das Stickoxydgas durch die Röhre F, und das Chlor durch die Röhre G aus einem ähnlichen Apparate tritt. H ist die Ableitungsröhre, durch welche das Gas in das in einer Kältemischung befindliche Gefäfs geführt wird.

Die Erzeugung des Stickoxydgases läfst sich reguliren, wenn man Cylinder von Salpeter nimmt, die nur eine Länge von

10—15 und eine Dicke von 2—3 Millimeter besitzen. Es ist wichtig, den ganzen Kolben in das Wasserbad zu tauchen, um Schwankungen in der Temperatur des oberen Theils zu vermeiden, die ein Zurücktreten der Luft in den Apparat bewirken würden. Statt des Salpeters kann man auch Salpetersäure anwenden; aber es ist dann schwerer eine stürmische Entwickelung zu verhindern.

Zuerst suchte ich zu bestimmen, in welchem Verhältnifs Chlor und Stickoxydgas sich mit einander verbänden; aber die Bestimmung ist sehr schwierig, da man weder über Quecksilber, noch über Wasser operiren kann.

Ich habe eine Flasche A und eine Röhre B genommen, die sich in C vereinigen lassen, wo sie mit Schmirgel zusammen eingerieben sind. Zum vollständigen Verschlufs mufs indessen die Zone ZZ mit einer dünnen Fettschichte beschmiert seyn. An B sitzt eine enge 25—30 Centimeter lange Röhre mn, welche am Ende n zu einer Spitze ausgezogen ist. Im Falle die Capacitäten einer jeden Röhre bekannt sind, handelt es sich darum, sie mit beiden Gasen zu füllen.

Die Flasche A z. B. läfst sich leicht mittelst einer sehr feinen Röhre, die bis auf den Boden reicht, mit Chlor füllen. Was die an beiden Enden offene Röhre B betrifft, so setzt man sie an dem weiteren Theil in Verbindung mit einem Stickoxydapparat und verschliefst das Ende mittelst der Spirituslampe in dem Augenblick, in welchem die Entwickelung sehr schwach ist. Man entfernt nun die Röhre von dem Apparate, ohne sie zu erwärmen, und verbindet sie mit der Flasche A. Die beiden so vereinigten Gefäfse werden nun mehrmals umgekehrt, um die gleichförmige Mischung der beiden Gase zu beschleunigen. Das neue Gas besitzt eine sehr deutliche gelborangene Farbe.

Um das Verhältnifs eines jeden Gases in der Mischung zu bestimmen, bleibt nur ein Mittel, nämlich unter der Annahme, dafs sie eine Contraction erleiden, die Verhältnisse der beiden

Gase aufzusuchen, für welche, nachdem die Contraction constant gewesen, sie anfängt, abzunehmen, oder umgekehrt. Diese entsprechenden Verhältnisse werden die gesuchten seyn.

Nehmen wir z. B. die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter der Annahme, dafs das gebildete Wasser dampfförmig bleibe, damit die eingetretene Condensation der beiden Gase sichtbar bleibe.

Es sey 100 das constante Volum Wasserstoff, wozu man ein anfangs gleiches Volum Sauerstoff bringt, das man indessen allmählig abnehmen läfst. Die Contraction des Volums in Bezug auf das Volum des Wasserstoffs wird 50 seyn und diese Zahl wird constant bleiben, bis man zu dem Verhältnifs von 100 Wasserstoff auf 50 Sauerstoff kommt, aber sobald dasselbe überschritten ist, wird die Contraction abnehmen. Es ist offenbar, dafs dieses Verhältnifs dasjenige seyn mufs, in welchem sich beide Gase vereinigen. Indem man ein constantes Volum 100 von Sauerstoff nimmt und den Wasserstoff wechseln läfst, wird man auf ähnliche Weise zu demselben Resultate kommen.

Anstatt aber diese verschiedenen Proben zu machen, kann man mit zwei Versuchen unmittelbar die Contraction der beiden Gase und das Verhältnifs, in dem sie sich verbinden, auffinden.

Angenommen, man mische 100 Wasserstoff und 300 Sauerstoff, die Contraction in Bezug auf das Volum des Wasserstoffs, der vollständig verschwindet, wird 50 seyn. Nimmt man nun umgekehrt 100 Sauerstoff und 300 Wasserstoff, so wird die Contraction in Bezug auf das Volum des Sauerstoffs, das nun ebenfalls vollständig verschwindet, gleich 100 seyn.

Diese beiden Contractionen, die eine von 50 in Bezug auf den Wasserstoff, die andere von 100 in Bezug auf den Sauerstoff verlangen durchaus, dafs die beiden Gase sich in umgekehrtem Verhältnisse verbinden, das heifst 100 Sauerstoff auf 200 Wasserstoff.

Das, was in Bezug auf Sauerstoff und Wasserstoff gesagt

wurde, läfst sich genau auf die Verbindung des Chlors mit Stickoxydgas anwenden.

Kehren wir zu dem Apparate Fig. 6 zurück, worin die Gase gemischt wurden. Er wird von einem Brettchen gehalten und die ausgezogene Spitze der Röhre B taucht unter Quecksilber. Man bricht die äufserste Spitze ab, worauf das Quecksilber in die Röhre mn eindringt und sich auf die Höhe h stellt. Die Röhre mufs eng seyn, höchstens 2—3 Millimeter Durchmesser haben, damit das Quecksilber weniger leicht durch die entstandene Verbindung angegriffen werde; aber es ist alsdann nothwendig, dafs man zu der Quecksilbersäule h, die ihrem Durchmesser zukommende Depression addire. Um die durch die Verbindung entstandene Volumverminderung kennen zu lernen, mufs man das gegenwärtige Volum, das dem ursprünglichen Volum, weniger dem des Quecksilbers gleich ist, von dem Drucke P — h, unter dem es sich befindet, auf den Druck P, im Momente der Mischung zurückführen. Der Unterschied der beiden Volumen gibt die Contraction.

Durch solche Versuche nun, welche unter sich gut übereinstimmten, habe ich gefunden, dafs auf 300 halbe Cubikcentimeter Stickoxydgas und 100 Chlor die Contraction in Beziehung auf das Volum des Chlors 100 ist und dafs, wenn man das Verhältnifs umkehrt, die Condensation in Bezug auf das Volum des Stickoxydgases nur 50 beträgt. Es folgt hieraus, dafs das Verhältnifs, in welchem Chlor und Stickoxydgas sich vereinigen, 50 : 100 oder 100 : 200 ist, demnach dasselbe wie für Sauerstoff und Wasserstoff.

Das neue Product mufs demnach durch die Formel: NO_2 Cl dargestellt werden, und correspondirt der salpetrigen Säure, nur dafs 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Dieser Analogie halber werde ich dasselbe mit dem Namen chlorsalpetrige Säure bezeichnen.

Dieses auf synthetischem Wege erhaltene Product läfst sich

als Gas keiner genauen Analyse unterwerfen; aber da man, wie früher erwähnt, durch Abkühlung desselben auf 15—20° unter 0° ein flüssiges Product daraus erhält, so habe ich dessen Zusammensetzung zu bestimmen gesucht.

Bei der Analyse der Flüssigkeiten, die auf gleiche Weise, wie bei dem Product aus Königswasser mittelst salpetersauren Silberoxyds ausgeführt wurde, habe ich auf 1 Aeq. oder 4,4375 Chlor, 0,7917 Aeq. Stickoxydgas erhalten.

Mit einer andern Flüssigkeit fand ich 0,8377 Aeq. Stickoxydgas, mit einer dritten 0,8247 Aeq. statt 1 Aeq. oder 3,750, welche ich nach der Formel: NO_2 Cl erhalten sollte.

Soll man aus diesen Resultaten schliefsen, dafs in dem Augenblicke der Verdichtung des Gases, das mit einem Ueberschufs des einen oder des anderen Gases, besonders aber mit Chlor vermischt ist, das Verhältnifs verändert wird? Es ist diefs nicht unwahrscheinlich, da zwei Körper im gasförmigen Zustande keine Einwirkung auf einander äufsern können, während wenn der eine sich verdichtet, er fähig wird, den andern aufzulösen. Ein Beispiel hierzu bietet der Wasserdampf dar, in Hinsicht auf Chlor, Kohlensäure, schweflige Säure etc.

Da ich bemerkt hatte, dafs die Menge des Stickoxydgases in dem chlorsalpetrigen Dampf in dem Mafse zunahm, als die Flüssigkeit sich dem Ende der vollständigen Verdampfung näherte, habe ich eine neue Menge Flüssigkeit durch Zusammenbringen von Stickoxydgas und Chlor dargestellt, und nachdem ich etwa $^3/_4$ davon hatte verdampfen lassen, habe ich mittelst Quecksilber die folgenden Portionen des Dampfes analysirt.

Ein erster Versuch gab:

Für 100 Theile Dampf	83,7	reines Stickoxydgas.
Ein zweiter	89,4	» »
» dritter	89,9	» »

Endlich habe ich flüssige Chlorsalpetersäure aus trocknem Kochsalz und concentrirter Salpetersäure, welche das Salz nicht

vollständig bedeckte, bereitet, und die ersten und letzten Portionen des Dampfes analysirt.

Die ersten Antheile gaben:

47,5; 50,6; 52,6; 61,0 Stickoxydgas.

Ich liefs hierauf den Dampf einige Zeit ausströmen und analysirte hierauf die 4 letzten Portionen. Ich erhielt:

80,2; 87,2; 91,3; 93,0 Stickoxydgas.

Diese verschiedenen Resultate zeigen, dafs die mittelst Königswasser bereitete Flüssigkeit, wie diejenige, welche man durch Vereinigung von Chlor und Stickoxydgas erhält, Gemenge sind von $NO_2\ Cl_2$ und $NO_2\ Cl$ in wechselnden Verhältnissen, je nach den Umständen. Erstere Verbindung wäre demnach flüchtiger als letztere; aber der Unterschied ist zu unbedeutend, um beide trennen zu können. Diese verschiedenen Gemenge erklären zugleich, warum man keine Dichten finden kann, die in Uebereinstimmung mit einander sind. Die beiden Producte $NO_2\ Cl_2$ und $NO_2\ Cl$ scheinen mir grofse Analogie mit der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure zu besitzen; die Zusammensetzung beider ist entsprechend und sie gleichen sich noch durch eine eigensinnige Beweglichkeit. Obgleich ich sie als Säuren betrachte, welche man, erstere mit dem Namen *Unterchlorsalpetersäure* (acide hypochloronitrique), letztere mit *chlorsalpetrige Säure* (acide chloronitreux), bezeichnen könnte, so geschieht diefs doch mehr der Analogie wegen, als nach directen Versuchen. So wie die correspondirenden Säuren des Stickstoffs zersetzen sie sich sogleich bei Berührung mit Wasser und geben Salzsäure und die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure mit Wasser. Wenn $NO_2\ Cl$ in dem Gemenge vorwiegt, so wird die Auflösung von einer Entwickelung von Stickoxydgas begleitet, die erst nach längerer Zeit aufhört. Ihr Dampf und gasförmiges Ammoniak wirken lebhaft auf einander ein; sie zersetzen sich gegenseitig in Salmiak und Stickstoff.

Der Dampf der aus Königswasser entweichenden Verbin-

dung NO_2 Cl_2 wird von concentrirter Schwefelsäure leicht absorbirt und theilt derselben eine grünlichgelbe Farbe mit; es entweicht Chlor und Salzsäuregas. Gießt man die mit Dampf gesättigte Schwefelsäure in einem dünnen Strahl in Wasser, das mit einer Atmosphäre von Kohlensäure bedeckt ist, so entsteht sogleich eine reichliche Entwickelung von salpetrigen Dämpfen. Aus Schwefelsäure, welche 1,5 Aeq. Wasser enthält und die ebenso die Eigenschaft besitzt, entweicht ziemlich reine Salzsäure, und zwar so viel, daſs man an der Absorption zweifeln könnte, während die Schwefelsäure stark salpetrigsauer wird.

Aehnliche Resultate erhält man mit der aus Stickoxydgas und Chlor bereiteten Flüssigkeit, die sich der Formel NO_2 Cl nähert.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daſs durch die doppelte Einwirkung der Schwefelsäure und des Wassers die chlorsalpetersauren Dämpfe zersetzt werden; daher Entwickelung von Salzsäure, während die salpetrigen Dämpfe mit der Schwefelsäure in Verbindung bleiben.

Das aus hinreichend concentrirten Säuren dargestellte Königswasser gibt, je nach den Umständen, ein Gemenge, das die Verbindungen NO_2 Cl_2 und NO_2 Cl in verschiedenen Verhältnissen enthält; der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daſs sich nur eine einzige bilde, nämlich NO_2 Cl_2. Untersuchen wir nun, wie sich das Königswasser bei verschiedenen Temperaturen verhält.

Wir setzen zuerst die Thatsache fest, daſs das aus concentrirten, sowie aus sehr verdünnten Säuren bereitete Königswasser stets dieselben Reactionen zeigt und daſs in allen Fällen sich Chlorsalpetersäure NO_2 Cl_2 erzeugt. Sehen wir nun, wie es sich bei der Einwirkung der Wärme verhält und machen wir den Anfang mit dem aus concentrirten Säuren in dem Verhältniſs von 1 Aeq. Salpetersäure auf 3 Aeq. Salzsäure bereiteten Königswasser.

Selbst bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich frisch bereitetes Königswasser schnell durch den Dampf der Chlorsalpetersäure und des Chlors, welche sich schon in seinem Innern entwickelt haben. Wenn man es in ein Gefäfs bringt, das mit einer, wenige Millimeter in Wasser tauchenden Röhre versehen ist, so bemerkt man durchaus keine Gasentwickelung; es besteht mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der Neigung des Königswassers sich zu zersetzen und dem Streben der schon gebildeten Producte (Dampf der Chlorsalpetersäure, Chlor und Wasser), es wieder zu erzeugen. Es ist diefs das Band, welches das Chlor zurückhält und welches glauben machen könnte, dafs es gleiche Löslichkeit im Königswasser wie der Dampf besitzt; denn dasselbe entwickelt sich nie daraus, ohne von Dampf begleitet zu seyn. Mit einem Wort, es ist die unaufhörliche Reaction aller vorhandenen Körper, die dieselben im Gleichgewicht hält und ihre Trennung verhindert. Erhöht man die Temperatur, so bildet sich ein anderes, aber ähnliches Gleichgewicht, wenn man dieselbe endlich auf 100° bringt, so entwickeln sich Chlor und Chlorsalpetersäure, in Folge der entstandenen gröfseren Elasticität und sie werden in dem Königswasser durch andere Producte ersetzt, welche sich ihrerseits wieder entwickeln werden. Das durch die entwichenen gasförmigen Producte erschöpfte Königswasser wird bald unwirksam; aber man macht es wieder thätig, wenn man allmählig seine Temperatur erhöht und man kann dieselbe ohne Nachtheil bis zu der Wärme eines concentrirten Kochsalzbades bringen. Wenn man es auf freiem Feuer bis zum Kochen erwärmt, so entweicht neben Chlor und Chlorsalpetersäure auch Wasserdampf, der sich in dem vorliegenden Gefäfs condensirt und in Folge des Ueberschusses an Chlor erhält sich der Dampf der Chlorsalpetersäure und wird nur langsam aufgenommen.

Der Versuch ist besonders schlagend bei einem mit dem doppelten Volum Wasser verdünnten, daher sehr schwachen,

Königswasser; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es farblos, aber beim Erwärmen bis zum Sieden wird es schwach gelb und der Dampf, nachdem er fast vollständig den Wasserdampf abgesetzt hat, erfüllt sehr schnell die zur Aufnahme bestimmten Glocken. Mit der Zeit wird das Gasgemenge vollständig absorbirt und wenn dasselbe Wasser das ganze Product aufgenommen hat, so stellt es ein sehr schwaches Königswasser dar, das weder Indigo, noch übermangansaures Kali entfärbt. Wenn man indessen die Absorption des Chlors und der Chlorsalpetersäure unterbricht, bevor dieselbe vollendet ist, so herrscht das Chlor stark vor und wenn der Rest des Gasgemenges in einem andern Gefäfs gesammelt und absorbirt wird, so hat man zwei sich ergänzende Lösungen, einerseits eine Chlorlösung, welche Indigo augenblicklich zerstört und andererseits eine salpetrigsaure Lösung, welche übermangansaures Kali entfärbt.

Es scheint mir demnach klar nachgewiesen zu seyn, dafs concentrirtes oder verdünntes Königswasser, unter Mithülfe der Wärme, ohne irgend einen fremden Körper, sich in chlorsalpetrigen Dampf, Chlor und Wasser zersetzt. Es handelt sich nun darum, die Wirkungsweise desselben auf die Körper zu bestimmen.

E. Davy und namentlich Baudrimont haben die Chlorsalpetersäure als das wirksame Princip des Königswassers betrachtet, aber diefs ist ein grofser Irrthum. Es ist dasselbe indessen nur ein zufälliges Product, das von den besonderen Umständen abhängig ist, unter welche man das Königswasser versetzt. Aber bei der Gegenwart eines der Wirkung des Königswassers unterworfenen Körpers, wo die Chlorsalpetersäure noch nicht vorher existirt, ist es nicht gestattet anzunehmen, dafs sie sich bilde, um sich in demselben Augenblick wieder zu zersetzen. Ohne Zweifel wird sie von einer grofsen Anzahl von Körpern zersetzt; aber es liegt darin kein Beweis ihrer ausschliefslichen Wirksamkeit und ich werde sogleich zeigen, dafs bei ihrer Annahme die

Auflösung des Goldes und einer Menge anderer Metalle in dem Königswasser unerklärlich würde.

Es ist daher, wie Bergmann und Berthollet, nach der Entdeckung der dephlogistisirten Salzsäure durch Scheele, erkannt hatten, das Königswasser chlorhaltig; es ist durch das Chlor wirksam, das sich durch Einwirkung verschiedener Verwandtschaften bilden kann; die übrigen Producte aber sind bei verschiedenen, der Einwirkung ausgesetzten Körpern nicht die nämlichen. Nehmen wir als erstes Beispiel die Auflösung des Goldes durch das Königswasser.

Ich habe in einen kleinen Kolben 13 Grammen Goldblättchen, ohne sie zu sehr zusammen zu drücken, gebracht, damit das Königswasser hauptsächlich auf das Gold und nicht auf sich selbst einwirken sollte. Kaum war es mit dem Gold in Berührung gekommen, so zeigten sich rothe Dämpfe; ich schrieb sie den mit dem Gold gemengten Kupfertheilchen zu. Die Einwirkung war hierauf langsam und man mufste im Wasserbade erwärmen. Es entwickelte sich, wie es wenigstens schien, kein Chlor, aber die Farbe des Dampfes war etwas roth, wie, wenn derselbe wenige salpetrige Dämpfe enthielte. Die in dem Fläschchen condensirte Flüssigkeit glich den früher chlorsalpetersauren Flüssigkeiten. Die Analyse mittelst salpetersauren Silberoxyds gab auf 2 Aeq. Chlor 0,928 Aeq. Stickoxydgas.

Die einfachste Erklärung des vorhergehenden Versuchs ist folgende: Die Einwirkung des Königswassers auf Gold ist in Hinsicht der Producte dieselbe, wie seine Reaction für sich. Im letzteren Falle ist das gasförmige Product ein Gemenge von Chlor und Chlorsalpetersäure, in dem ersteren hält das Gold das Chlor zurück und läfst den Dampf entweichen. Es läfst sich indessen nicht läugnen, dafs das Gold die Zersetzung des Königswassers leichter macht, ohne jedoch die Natur derselben zu ändern; aber diese Wirkung ist nicht nothwendig, da die aus der Zersetzung entstehenden Producte, mit oder ohne Einwirkung des

Goldes, dieselben sind. Es ist aufserdem klar, dafs das Gold die Chorsalpetersäure nicht zersetzt hat, und dafs, wenn diese Säure der wirklich thätige und wesentliche Bestandtheil des Königswassers wäre, keine Lösung stattgefunden haben würde.

Da H. Davy *) behauptet hat, dafs eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure, welche mit Salpetergas gesättigt ist, Gold nicht auflöse, so wollte ich denselben Versuch mit gröfserer Genauigkeit wiederholen, indem ich durch Zersetzung von salpetersaurem Bleioxyd mittelst Hitze dargestellte Untersalpetersäure anwandte. Ich habe daher 2 Vol. Salzsäure auf 1 Vol. Untersalpetersäure mit der Vorsicht vermengt, zuvor jede der Säuren für sich abzukühlen. Trotzdem entstand in dem Augenblick, in welchem der Strahl der Untersalpetersäure in die Salzsäure fiel, eine reichliche Entwickelung von Stickoxydgas, das sich in rothen Dämpfen in der Luft verbreitete. Die Untersalpetersäure erlitt demnach von Seite der Salzsäure eine ähnliche Zersetzung, welche sie auch mit Wasser erleidet, und die Bedingungen, unter denen man operiren wollte, fanden sich demnach geändert.

Nachdem die Mischung der beiden Säuren bewerkstelligt war, wurde sie in einen kleinen Kolben gegossen, worin sich Grammen Gold befanden. Die Einwirkung war äufserst leb- Die Goldblättchen verschwanden ziemlich schnell, mit Ausnahme von wenig Pulver, das längere Zeit widerstand. Die Kältemischung war vorher bereitet worden, sowie der Apparat und man konnte Flüssigkeit aufsammeln; man erhielt, im Verhältnifs, sehr viel Flüssigkeit, die der früheren ähnlich schien; nur die Farbe war etwas dunkler.

Es ergiebt sich aus diesem Versuche, dafs es nicht richtig ist, mit H. Davy zu sagen, dafs das mittelst Untersalpetersäure bereitete Königswasser Gold nicht auflöse. Das Gegentheil davon

---

*) Annales de Chim. et de Phys. I. 327.

zeigt schon der Versuch, dafs der aus Königswasser entbundene Dampf häufig ein Gemenge von NO_2 Cl_2 und NO_2 Cl ist und die Existenz dieser letzteren Verbindung setzt nothwendig eine Abscheidung von Chlor voraus, das mit Gold eine Verbindung eingehen müfste, wenn solches im Königswasser sich befände. Bei den übrigen Metallen sind die bei der Auflösung in Königswasser entstehenden Producte je nach ihrer chemischen Wirksamkeit verschieden.

So geben Silber, Kupfer und Quecksilber bei der Behandlung mit Königswasser, Stickoxydgas.

Arsenige Säure, Phosphor und Eisenchlorür geben gleichfalls Stickoxydgas.

Es ist zu bemerken, dafs die Zersetzung der Salpetersäure durch einen der vorhergehenden Körper in dem Königswasser bei dem nämlichen Puncte aufhört, wie wenn sie sich allein befindet.

Zinn und die Metalle, welche wie dieses das Wasser zersetzen, können kein gasförmiges Product liefern, weil bei dem Zusammenwirken der Verwandtschaften Salmiak gebildet wird. Damit indessen diese Vereinigung vollständig sey, mufs die Salzsäure im Verhältnifs zur Salpetersäure überwiegen.

Nimmt man 1 Aeq. Salpetersäure NO_5, HO und setzt voraus, dafs sich 1 Aeq. Ammoniak bilden könne, so braucht man zur Aufnahme der 5 Aeq. Sauerstoff und zum Freiwerden der 3 Aeq. Wasserstoff 8 Aeq. Salzsäure und folglich auch 8 Aeq. Zinn. Es ist ferner 1 Aeq. Salzsäure zur Sättigung des Ammoniaks nöthig, oder in Allem 9 Aeq. Salzsäure. Es ist indessen von keinem Nachtheil, die Menge der beiden Säuren, wenn man ihr Verhältnifs beibehält, zu vermehren.

Der auf solche Weise angestellte Versuch ist nicht nur sonderbar, sondern auch nützlicher Anwendung fähig. Behandelt man käufliches Zinn, das fast immer Spuren von Arsenik enthält, mit solchem Königswasser und erwärmt etwas, um die

Wirkung zu beschleunigen, so löst sich das Zinn schnell, ohne merkliche Gasentwickelung auf und das Arsenik bleibt pulverförmig zurück und kann leicht gesammelt werden. Es ist hierbei gut, wenn das Zinn in dünnen Plättchen oder kleinen Körnern angewendet wird. Capitän Massas hat dieses Verfahren zur Bestimmung des Arsengehalts im käuflichen Zinn angewendet.

Zinnchlorür giebt bei der Behandlung mit Königswasser Stickoxydulgas; da indessen die Einwirkung zu heftig seyn würde, so regulirt man sie, indem man zu dem Zinnchlorür Salzsäure setzt und allmählig Krystalle oder Cylinder von Salpeter hinzubringt, wie dieses früher bei dem Eisenchlorür beschrieben wurde.

Diese Beispiele zeigen, dafs es die Verwandtschaft des Metalls für das Chlor ist, welche den Grad der Desoxydation der Salpetersäure bestimmt; und was merkwürdig ist, dieser Grad ist derselbe, wie der, zu dem die Säure bei ihrer alleinigen Einwirkung gebracht wird.

So könnte Gold, das für sich von Salpetersäure nicht angegriffen wird, von Königswasser nicht aufgelöst werden, wenn es nicht das durch die innere Einwirkung des Königswassers freigemachte Chlor vorfände.

Silber, Quecksilber, Kupfer, arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür, die mit Salpetersäure nur Stickoxydgas liefern, geben mit Königswasser dasselbe Product. Zinnchlorür giebt mit beiden Mitteln Stickoxydulgas.

Ich könnte noch mehr Beispiele dieser Gleichförmigkeit der Producte geben, die man durch die Einwirkung der Salpetersäure oder des Königswassers erhält; aber ich gestehe, dafs ich nicht hinreichend Versuche angestellt habe, um der angeführten Annäherung die gröfste Allgemeinheit zu geben.

Ueber die Trennung von Antimon und Arsenik;

von *C. Meyer*.

Den bereits bekannten Methoden zur Trennung von Antimon und Arsenik will ich in dem Folgenden ein Verfahren hinzufügen, worüber ich in dem Laboratorium zu Göttingen eine Reihe von Versuchen angestellt habe, die mir zu zeigen scheinen, dafs dieses Verfahren namentlich auch bei gerichtlichen Untersuchungen sehr anwendbar ist. Es gründet sich auf die Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons und die Verwandlung des arsenikhaltigen Antimons in arseniksaures und antimonsaures Natron.

Zunächst suchte ich mich von der völligen Unlöslichkeit des geglühten wasserfreien antimonsauren Natrons durch Versuche zu überzeugen. Wird Antimon mit salpetersaurem Natron verpufft und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt, so findet man in der Flüssigkeit kein Antimon. Das zurückbleibende antimonsaure Natron ist $\dot{\mathrm{Na}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Sb}}$ und ist wasserfrei.

Wird eine Lösung von antimonsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron gefällt und die Flüssigkeit nach einiger Zeit klar abfiltrirt, so findet man ebenfalls kein Antimon darin. Der krystallinische Niederschlag ist, wie die Analyse zeigte, ebenfalls $\dot{\mathrm{Na}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Sb}}$, enthält aber 6 Atome oder 21,23 pC. Wasser. Der Versuch gab 21,5.

Die Bestimmung des Antimons geschah theils durch Fällung desselben mit Schwefelwasserstoff aus einer Auflösung des Salzes in einem Gemenge von Salzsäure und Weinsäure, theils nach Rose's Methode durch Glühen des Salzes mit Salmiak, welche das schärfste Resultat gab. — In siedendem Wasser ist dieses wasserhaltige Salz nicht ganz unlöslich.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Unlöslichkeit des geglühten antimonsauren Natrons zur Trennung von Arsenik, wurde ein bestimmtes Gewicht reines Antimon mit Arsenik vermischt

und das Gemenge mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges von salpetersaurem und kohlensaurem Natron verpufft.

Nach dem Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser und Glühen wurde eine Quantität von antimonsaurem Natron erhalten, welche fast genau mit der Gewichtsmenge übereinstimmte, die der Rechnung nach erhalten werden mufste. Das Salz zeigte sich bei der Prüfung vor dem Löthrohr als vollkommen arsenikfrei.

Aus der Lösung wurde das Arsenik nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt, und auch seine Menge stimmte mit der angewandten so gut wie vollkommen überein.

Ferner wurde in einer breiförmigen Suppe 0,10 Grm. Brechweinstein und ebensoviel arsenige Säure aufgelöst, die organischen Materien durch längeres Einleiten von Chlor möglichst zerstört, die zuletzt erwärmte Flüssigkeit abfiltrirt, die Masse auf dem Filtrum ausgewaschen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit demselben längere Zeit verschlossen stehen gelassen, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, dann sammt dem Filtrum in heifser Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gesättigt, aufserdem noch etwas salpetersaures Natron hinzugefügt, abgedampft und die Masse dann in einem Porcellantiegel bis zur vollständigen Oxydation der Schwefelverbindungen und der organischen Materie, zuletzt bis zum Schmelzen erhitzt.

Durch Auslaugen der Masse mit Wasser wurden 0,057 Grm. antimonsaures Natron erhalten. Der Rechnung nach mufsten 0,058 erhalten werden.

Die Lösung, welche das arseniksaure Natron enthielt, wurde zur Trockne verdunstet, durch concentrirte Schwefelsäure alle Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure ausgetrieben, das Salz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure vermischt und das Arsenik nach Austreibung der letzteren durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Ausscheidung des freien Schwefels wurde

der Niederschlag in sehr verdünntem Ammoniak aufgelöst und durch Schwefelsäure wieder gefällt. Er wog 0,120 Grm., was 0,096, also sehr nahe der angewandten Menge arseniger Säure entspricht.

Es lag sehr nahe, diese Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons auch zur Darstellung von arsenikfreiem Antimon zu benutzen, was mit vollkommenem Erfolge gelang. Das Verfahren hierzu ist nur eine Modification der von Wöhler angegebenen Methode *). Es ist sehr wahrscheinlich, dafs diejenigen, welche diese Methode für weniger vortheilhaft erklärt haben, bei ihren Versuchen kohlensaures Kali, statt, wie Wöhler, kohlensaures Natron angewandt hatten.

Käufliches Antimon wurde mit 1/4 seines Gewichts Arsenik zusammengeschmolzen, der gepulverte Regulus mit 1 1/4 Thl. rohem salpetersaurem Natron (Chilisalpeter) und 1/2 Thl. kohlensaurem Natron vermischt, zum schwachen Glühen erhitzt und die Masse mit Wasser ausgelaugt. Das zurückbleibende antimonsaure Natron wurde nach dem Trocknen mit seinem halben Gewicht Cremor tartari zusammengeschmolzen und dadurch ein sehr schöner weifser Regulus erhalten, der vor dem Löthrohr nicht den geringsten Arsenikgeruch zu erkennen gab und durch die Leichtigkeit, womit er von selbst zu verbrennen fortfuhr, ausgezeichnet war. Auch enthielt der so reducirte Regulus weder Natrium noch Kalium, welches letztere er sonst bei dieser Reduction aus antimonsaurem Kali zu enthalten pflegt.

Ueber die Wirkung der Säuren auf das Amygdalin; von *F. Wöhler*.

Die Zusammensetzung des Amygdalins wird bekanntlich durch $C^{40}\ H^{27}\ NO^{22}$ ausgedrückt. Dafs es eine sogenannte gepaarte

*) Diese Annalen. Bd. V. S. 20.

Verbindung sey, kann nicht bezweifelt werden. Aus dem Umstand, dafs es durch den Einflufs von Emulsin getheilt wird in Zucker, Blausaure und Bittermandelöl, könnte man vermuthen, dafs es wirklich diese Körper als nähere Bestandtheile enthalte, denn:

	1 Aeq.	Bittermandelöl	$C^{14} H^{6} O^{2}$
	1 »	Blausäure . .	$C^{2} H N$
	2 »	Zucker . .	$C^{24} H^{20} O^{10}$
geben	1 »	Amygdalin .	$C^{40} H^{27} N O^{22}$

Indessen könnte man es auch als eine Verbindung von Benzoyl-Cyanür, $\acute{C}^{14} H^{5} + C^{2} N$, mit 2 Atomen Gummi betrachten:

1 Aeq.	Benzoyl	$C^{14} H^{5}$
1 »	Cyan	$C^{2} N$
2 »	Gummi	$C^{24} H^{22} O^{22}$
		$C^{40} H^{27} N O^{22}$.

Bei der Verwandlung würden sich dann die Elemente von 2 At. Wasser vom Gummi trennen und sich zu dem Benzoylcyanür hinüber begeben, das Gummi könnte dadurch als Zucker und das Cyanbenzoyl als Blausäure und Bittermandelöl zum Vorschein kommen.

Mit beiden Ansichten steht auch die Wirkungsweise der Säuren auf das Amygdalin in vollkommenem Einklang. Es wird dadurch in Mandelsäure und einen Huminkörper verwandelt, während der ganze Stickstoffgehalt in Form eines Ammoniumsalzes ausgeschieden wird; es findet also dieselbe Zersetzung statt, welche Blausäure und Zucker oder Gummi für sich durch Säuren erleiden. Zucker oder Gummi bilden den Huminkörper und die aus der Blausäure entstehende Ameisensäure tritt mit dem Bittermandelöl zu Ameisensäure zusammen. Ich habe dieses Verhalten zwar nur mit Salzsäure versucht, indessen ist nicht zu zweifeln, dafs sich alle stärkeren Säuren auf ähnliche Weise verhalten werden.

Eine Auflösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich beim Erwärmen bald gelb und braun und scheidet beim stärkeren Erhitzen eine grofse Menge eines schwarzbraunen, pulverigen Huminkörpers ab.

Wird die vom Humin abfiltrirte, braungefärbte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so bleibt eine schwarzbraune, syrupförmige Masse, welche ein Gemenge von Huminsäure, Salmiak und Mandelsäure ist. Durch Aether kann die letztere ausgezogen und in grofsen, tafelförmigen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden. Ihre Lösung, mit Braunstein erwärmt, entwickelte sogleich Kohlensäure und Bittermandelöl. Auch zeigte die Analyse sowohl der Säure als die ihres krystallisirten Silbersalzes, dafs sie nichts Anderes als Mandelsäure ist.

Nimmt beim Abdampfen die saure Flüssigkeit eine höhere Temperatur als 100° an, so erleidet ein Theil der Mandelsäure, wie auch mit solcher aus Bittermandelwasser dargestellten bestätigt wurde, eine Veränderung, die näher studirt zu werden verdient. Sie wird nämlich amorph und bildet dann zwar mit einer kleinen Menge Wassers eine Auflösung, wird aber daraus durch Zumischung von mehr Wasser in Gestalt eines schweren, gelblichen, geruchlosen Oels gefällt.

Aus der mit Aether ausgezogenen Masse konnte eine Menge krystallisirter Salmiak erhalten werden.

In der Hoffnung, unmittelbar aus Amygdalin den bis jetzt noch nicht bekannten Aether der Mandelsäure hervorzubringen, wurde in ein breiförmiges Gemenge von Alkohol und Amygdalin Salzsäuregas geleitet. In dem Maafse, wie sich die Masse damit sättigte und erhitzte, löste sich das Amygdalin allmählig klar auf, ohne dafs es sich beim Erkalten wieder abschied. Der Gummikörper bildete sich hierbei nicht und die Flüssigkeit färbte sich nur schwach bräunlich. Nach einigen Tagen schied sich daraus ein pulverförmiges Salz ab, welches Salmiak war und wovon sich durch Zumischung von Aether noch mehr abschied.

Nach Zumischung einer grofsen Menge von Aether schied sich eine wässerige, saure Flüssigkeit ab, welche allen Salmiak, aber keinen Zucker enthielt. Nachdem sie wiederholt mit Aether geschüttelt worden war, wurde die Aetherlösung abgenommen und der Aether abdestillirt. Er hinterliefs einen braunen Syrup, welcher bei Zumischung von Wasser als eine schwerere Flüssigkeit zu Boden sank. Ich habe diesen Körper nicht näher untersucht, aber mit grofser Wahrscheinlichkeit kann vermuthet werden, dafs es der Aether der Amygdalinsäure ist, dadurch entstanden, dafs der Zucker oder das Gummi im Amygdalin nicht in Humin verwandelt wurde, sondern mit der entstehenden Mandelsäure in Verbindung trat. Denn die Amygdalinsäure, $\dot{H} + C^{40} H^{26} O^{24}$, ist so zusammengesetzt, dafs sie als eine Verbindung von:

1	Aeq.	Bittermandelöl	$C^{14} H^{6} O^{2}$
1	»	Ameisensäure	$C^{2} H O^{3}$
2	»	Zucker . .	$C^{24} H^{20} O^{20}$

betrachtet werden kann.

Der Amygdalinsäureäther ist im unveränderten Zustand ohne Zweifel farblos. So wie man ihn auf die obige Weise erhält, ist er hellbraun, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar, jedoch in ansehnlicher Menge darin löslich, besonders in der Wärme, wobei er sich aber zersetzt. Er hat einen bitteren, etwas zusammenziehenden Geschmack. Er ist nicht oder nur wenig ohne Zersetzung flüchtig.

Chlorpicrin;

von Dr. *J. Stenhouse* in Glasgow.

Bringt man eine wässerige Lösung von Kohlenstickstoffsäure zusammen mit Bleichkalk in eine Retorte, so erhitzt sich die

Mischung von selbst, unter Entwickelung eines stechend aromatisch riechenden Dampfes, der besonders die Augen stark angreift. Erhitzt man nun zum Kochen, so destillirt eine bedeutende Menge eines farblosen schweren Oeles zugleich mit den Wasserdämpfen über und condensirt sich in der Vorlage. Ich werde diesem Oele den Namen Chlorpicrin geben. Nach ungefähr viertelstündigem Kochen ist gewöhnlich die ganze Menge des Oeles schon überdestillirt. Sollte jedoch die rückständige Flüssigkeit noch eine gelbe Färbung zeigen, so wäre diefs ein Beweis, dafs noch nicht alle Kohlenstickstoffsäure zersetzt war und ein weiterer Zusatz von Bleichkalk würde dann noch eine entsprechende Menge von Chlorpicrin liefern. Stellt man den Versuch mit einer filtrirten Lösung von Bleichkalk an, so läfst sich eine Abscheidung von kohlensaurem Kalk wahrnehmen, doch fand sich im Rückstande keine Spur von organischer Materie, und so scheint es, dafs Kohlensäure, Salzsäure und Chlorpicrin die einzigen Producte bei dieser Zersetzung sind.

Man trennte das Oel von der sauren Flüssigkeit, wusch es mit Wasser, dem man ein wenig kohlensaure Magnesia zugesetzt hatte und befreite es von der anhängenden Feuchtigkeit durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium. Durch vorsichtiges Rectificiren im Sandbade erhielt man es rein und es stellte sich so eine neutrale farblose Flüssigkeit dar, von stark Licht brechenden Eigenschaften.

Kocht man Kohlenstickstoffsäure mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so verwandelt sie sich in *Chloranil*, welches gröfstentheils in der Retorte zurückbleibt, und in *Chlorpicrin*, welches überdestillirt. Das auf diese Weise erhaltene Chlorpicrin ist jedoch nie rein, und enthält Krystalle von Chloranil, die mit übergerissen wurden. Durch vorsichtige Rectification mit Wasser kann es von dieser Beimischung gereinigt werden.

Durch Kochen von Kohlenstickstoffsäure mit Königswasser

erhält man ebenfalls Chlorpicrin und Chloranil, doch ist in diesem Falle die erhaltene Menge des Oeles bedeutender, und die des Chloranils geringer als bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Dieselben Producte erhält man, wenn man in eine heifse wässerige Lösung von Kohlenstickstoffsäure einen Strom von Chlorgas streichen läfst. Das Chlor wirkt übrigens nur sehr langsam auf die Säure ein, und eine Behandlung von 3 oder 4 Tagen ist nothwendig, um eine vollständige Zersetzung zu erzielen.

Chlorpicrin erzeugt sich ebenfalls beim Erhitzen einer Lösung von kohlenstickstoffsaurem Kali mit Bleichkalk.

Chloranil läfst sich *nicht* in Chlorpicrin umwandeln, weder durch Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser, noch durch Bleichkalk.

Die Kohlenstickstoffsäure, die ich für diese Versuche anwendete, war theilweise von Indigo bereitet, doch den gröfsten Theil hatte ich von dem gelben Gummi-Harze der Xanthoroea hastilis dargestellt, das von Botany-Bay kommt und in London für 1 Schilling das Pfund gekauft werden kann. Es liefert ungefähr die Hälfte seines Gewichtes Kohlenstickstoffsäure, und diese ist überdiefs weit leichter zu reinigen, als die von Indigo erhaltene. Die rohe Säure enthält übrigens etwas Oxalsäure und eine geringe Quantität Nitrobenzoësäure. Das Harz der Xanthoroea hastilis ist daher — wie ich schon in einer vor drei Jahren publicirten Abhandlung zeigte — die beste Quelle für die Darstellung von Kohlenstickstoffsäure.

Aufserdem habe ich gefunden, dafs der harzige Theil des Gummi-Benzoës nach dem Extrahiren der Benzoësäure mit Alkalien ebenfalls eine beträchtliche Menge Kohlenstickstoffsäure durch Kochen mit Salpetersäure liefert; und diefs ist in der That die vortheilhafteste Art, diesen sonst nutzlosen Harz-Rückstand zu verwenden. — Auch aus dem harzigen Theil des Peru-

16 *

Balsams erhielt ich Kohlenstickstoffsäure durch Kochen mit Salpetersäure, doch gelang mir diefs nicht mit Tolu-Balsam.

Chlorpicrin von irgend einer dieser Quellen dargestellt, hat die folgenden Eigenschaften: Es ist ein farbloses durchsichtiges Oel, von stark Licht brechenden Eigenschaften. Sein spec. Gew. ist 1,6657. Der Geruch ist im verdünnten Zustande eigenthümlich aromatisch; concentrirt ist er ebenso angreifend für Auge und Nase, als der von Chlorcyan und äth. Senföl, nur ist die Wirkung nicht so anhaltend. — Chlorpicrin verhält sich völlig neutral gegen Curcuma- und Lackmuspapier. — Es ist in Wasser beinahe unlöslich, doch sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure haben in der Kälte keine Einwirkung darauf, und selbst beim Kochen destillirt das Oel unverändert über. — Bringt man ein kleines Stückchen Kalium damit zusammen und erwärmt es gelinde, so zersetzt es sich unter starker Explosion. Unterläfst man das Erwärmen, so findet keine Explosion statt, und das Gemenge zersetzt sich dann im Laufe von 1 bis 2 Tagen in Chlorkalium und Salpeter.

Wässerige alkalische Lösungen kann man lange mit Chlorpicrin in Berührung lassen, ohne eine Zersetzung wahrzunehmen, wendet man jedoch eine weingeistige Lösung von kaustischem Kali oder Natron an, so geht allmählig eine Zersetzung vor sich, und nach einiger Zeit setzen sich Krystalle von Chlorkalium und Salpeter ab. Wenn man das Oel mit Ammoniakgas sättigt, oder eine weingeistige Lösung von Ammoniak damit zusammenbringt, so erhält man Salmiak und salpetersaures Ammoniak, während wässerige Lösungen kaum eine Einwirkung äufsern.

Chlorpicrin siedet bei 120° C. und kann bis zu 150° C. erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist nicht entzündbar. Läfst man den Dampf desselben durch eine erhitzte Glasröhre (welche jedoch bedeutend unter der Rothglühhitze gehalten werden mufs) streichen, so zersetzt es sich vollständig. Es entwickelt sich sehr viel Chlor und Stickoxydgas, und eine

Quantität von festem Chlorkohlenstoff C_4 Cl_6 legt sich in dem kälteren Theile der Röhre an.

Bei der Analyse des Chlorpicrins müssen einige Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. Man hat eine sehr lange Röhre anzuwenden, deren vorderer Theil bis auf 7—8 Zoll mit einer Mischung von Kupferspähnen und reducirtem Kupfer gefüllt werden mufs. Die Verbrennung selbst mufs so langsam als möglich vor sich gehen, damit kein Stickoxydgas der Zersetzung entgehe.

I. 0,2895 Grm. gaben 0,071 CO_2 und 0,007 Wasser = 0,26 pC. Wasserstoff.

II. 0,227 Grm. gaben 0,0565 CO_2 und 0,005 Wasser = 0,22 pC. Wasserstoff.

III. 0,2719 Grm. gaben 0,0670 CO_2.

IV. 0,2628 „ „ 0,0608 „

I. 0,3746 Grm. Oel, mit kaust. Kalk verbrannt, gaben 0,9841 Ag Cl = 0,2427 Cl.

II. 0,552 Grm. gaben 1,4515 Ag Cl = 0,357 Cl.

III. 0,5707 Grm. gaben 1,5920 Ag Cl = 0,373 Cl.

IV. 0,468 Grm. gaben 1,2245 Ag Cl = 0,302 Cl.

V. 0,3955 Grm. gaben 1,034 Ag Cl = 0,255 Cl.

VI. Eine Analyse des Oeles durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Kupferspähnen gab 350 Volumina Gas, bestehend aus 116 Vol. Stickstoff- und 234 Kohlensäuregas. Diefs ist genau 1 Vol. Stickgas auf 2 Vol. Kohlensäuregas, entsprechend 7,78 pC. Stickstoff.

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.
4 *C*	305,74	6,42	6,72	6,78	6,60	6,30	„
7 *Cl*	3098,55	65,11	64,80	64,83	64,53	64,47	65,34
2 *N*	354,08	7,44	7,78	7,78	7,78	7,78	„
10 *O*	1000,00	21,03	20,70	20,61	21,09	21,45	„
	4758,37	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Diese Analysen stimmen mit der Formel : C_4 Cl_7 N_2 O_{10} überein. Die geringe Quantität Wasserstoff wurde als unwe-

sentlich weggelassen. Das für die Analyse verwendete Chlorpicrin war von mehreren verschiedenen Bereitungen.

Als ich mit diesen Versuchen schon ziemlich weit vorgerückt war, wurde ich aufmerksam auf die Aehnlichkeit, welche Chlorpicrin zeigt in seinen Eigenschaften und seiner Elementarzusammensetzung mit einem gechlorten stickstoffhaltigen Körper, welcher von Marignac aus salzsaurer Chlornaphtalese durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten worden war. Die von Marignac gefundene Formel ist : C Cl NO_4 und seine procentische Zusammensetzung :

1	C	76,43	6,97
1	Cl	442,65	40,39
1	N	177,04	16,15
4	O	400,00	36,49.
		1096,00	100,00.

Eine Vergleichung zeigt leicht, dafs zwar beide Körper die gleichen Elemente mit einander gemein haben, dafs aber ihre procentische Zusammensetzung gänzlich verschieden ist. Ich bereitete eine kleine Quantität von Marignac's Oel, indem ich einen Strom von Chlorgas drei Tage hindurch über geschmolzenes Naphtalin streichen liefs, und die so erhaltene Chlornaphtalese mit Salpetersäure behandelte. Die Bildung des Oels gieng sehr langsam von statten, so dafs das Kochen mit Salpetersäure länger als 12 Stunden fortgesetzt werden mufste. Die erhaltene Menge von Oel war sehr gering. Der Geruch war verschieden von dem des Chlorpicrins und viel weniger stechend. Ich bereitete ebenfalls eine Quantität Nitronaphtalese durch Behandlung von Naphtalin mit heifser Salpetersäure. Beim Kochen dieses Products mit Bleichkalk erhielt ich kaum mehr als eine Spur von Chlorpicrin, und mit Königswasser fand die Bildung von Oel gar nicht statt.

Der bemerkenswertheste Umstand in Beziehung auf Chlorpicrin ist die grofse Anzahl von organischen Substanzen, aus welchen es dargestellt werden kann.

1) Alle die Substanzen, welche Kohlenstickstoffsäure liefern, also *Indigo* und seine Zersetzungs-Producte; — *Salicin* und die daraus entstehenden Körper; — *Cumarin*; *Phenylhydrat*; *Creosot*; *gelbes Harz* von *Botany-Bay*; *flüssiger Storax*; *Benzo-Gummi*; *Peru-Balsam* etc.

2) Alle die Substanzen, welche die *Styphninsäure* von Will und Böttger liefern, und die *Oxypicrinsäure* von Erdmann. Diese sind: *Assa foetida*, *Galbanum*, *Ammoniacum*, *Sagapenum*, *Purree* (oder Indian-Yellow); die wasserigen Extracte von *Campeche*-, *Fernambuc*-, rothem *Sandel-Holz*, *Gelb-Holz* (Fustic) etc.

3) Schunck's *Chrysamminsäure* und folglich *Aloe*. Ich erhielt ebenfalls Chlorpicrin durch Kochen von *Damar-Harz* mit Salpetersäure, und nachherige Behandlung mit Chlorkalk; und ebenso aus einem gechlorten Harze, das man aus Usninsäure durch Behandlung derselben mit Chlorgas erhält.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure;

von *Hermann Vohl.*

Die Bestimmung der Kohlensäure ist eine in der quantitativen Analyse häufig vorzunehmende Operation, wefshalb schon viele Chemiker sich mit der Verbesserung der dabei anzuwendenden Methoden und Apparate beschäftigt haben.

Es ist nicht meine Absicht, *alle* die bisher angegebenen Methoden und die ihnen zu Grunde liegenden Principien einer Revision zu unterwerfen, sondern nur einiger Fehler zu erwähnen, die man bisher in der Bestimmung der Kohlensäure, werde dieselbe nun den Volumen oder dem Gewicht nach bestimmt, fand. Bei der Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure wird die-

selbe nach einer von mir früher angebenen Methode durch den Gewichtsverlust bestimmt. Ich wandte dabei den von Will und Fresenius angegebenen Apparat an, vertauschte ihn jedoch in neuerer Zeit mit einem anders construirten Apparat, wie ihn Fig. 1 zeigt. Derselbe ist, wenn man ihn genauer in's Auge fast, nur eine Modification des von Will und Fresenius zu den alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen angegebenen Apparates.

A und B sind zwei birnförmige Gefäfse, wovon A zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz und B zur Aufnahme der Schwefelsäure bestimmt ist. A ist mit einem ziemlich weiten und langen Halse versehen, durch dessen Oeffnung D die zu analysirende Substanz in A gegeben wird.

Durch die Sförmig gebogene Röhre F entweicht das sich bildende kohlensaure Gas, durchstreicht die in B befindliche Schwefelsäure, gibt an dieselbe ihr Wasser ab und verläfst den Apparat durch die Oeffnung C.

Die Oeffnung E ist zur Entleerung des Apparates von der bei Beendigung der Operation in demselben befindlichen Kohlensäure durch Durchsaugen von atmosphärischer Luft sowohl, als wie zur Reinigung des Raumes A angebracht.

Bei dem Gebrauche des Apparates verfährt man wie folgt: der Apparat wird bei D mit einem gutschliefsenden Korkpfropfen verschlossen und in eine senkrechte Lage gebracht, so dafs die Oeffnung C sich unten befindet; man verbindet vermittelst eines Korkes E mit einer Saugpipette, läfst sie in ein Gefäfs mit concentrirter (englischer) Schwefelsäure tauchen, und verdünnt alsdann die Luft durch Aussaugen vermittelst der Pipette in dem Raume A und B, so tritt die Schwefelsäure durch C in B ein.

Man mufs dabei Acht haben, dafs nur so viel Schwefelsäure in B hinaufsteigt, dafs bei horizontaler Stellung des Apparates und Durchblasen der Luft von E nach C die Röhre nach C durch Schwefelsäure nicht gesperrt ist; indem sonst bei der Reaction

Säure durch die Oeffnung C geschleudert würde und der Versuch mifsglückte.

Nachdem nun B mit Säure gefüllt ist, befreit man die Röhre C von der ihr noch anhängenden Schwefelsäure und verschliefst dieselbe hermetisch mit einem Wachsküchelchen.

Durch den Verschlufs bei C verhütet man das Ueberfliefsen der Säure nach A; man kann den so verschlossenen Apparat ganz umdrehen, ohne ein Uebertreten der Schwefelsäure zu befürchten. Jetzt wird der Apparat gewogen, das Gewicht notirt, durch D die zu untersuchende Substanz in A hineingegeben und nochmals das Gewicht bestimmt. Die Differenz der beiden erhaltenen Gewichte gibt uns genau die Menge der in A eingebrachten Substanzen.

Hat man ein kohlensaures Salz genommen, so bringt man nur noch Wasser durch D nach A. Ist hingegen die zu untersuchende Substanz irgend ein chromsaures Salz oder Hyperoxyd, so mufs noch eine neutrale oxalsaure Verbindung mit dem Wasser in A gegeben werden. Man bestimmt nun das Bruttogewicht der Apparats, nimmt das Wachsküchelchen von C weg und verschliefst E mit demselben. Wird nun C mit einer Saugpipette verbunden, so kann man durch Einblasen von Luft in B die Schwefelsäure durch das Rohr F zu der Substanz übertreiben. Ich ziehe das Einblasen der Säure dem Uebersaugen vor, weil man dadurch leichter in den Stand gesetzt wird, selbst die kleinsten Mengen von Säuren nach A zu bringen, was beim Uebersaugen mit gröfseren Schwierigkeiten verknüpft ist.

Sobald die Säure nach A gelangt, bewirkt sie die Entwicklung von Kohlensäure, die keinen andern Ausweg aus A, als den durch die Röhre F findet. Da nun die Röhre F mit Schwefelsäure gesperrt ist, so mufs nothwendig das Gas die Säure durchstreichen und ihr Wasser an dieselbe abgeben.

Ein Verlust von Kohlensäure kann hier durch Absorption

nicht stattfinden, da man die Schwefelsäure vorher durch Hinzufügen von kohlensaurem Kalk mit Kohlensäure gesättigt hat.

Hat man es mit Körpern zu thun, die neben kohlensauren Salzen auch noch Chlormetalle enthalten (rohe Soda, vegetabilische und animalische Aschen u. s. w. u. s w.), so mufs man vor allen Dingen das Entweichen der sich bildenden Salzsäure zu verhüten suchen. Zu dem Ende vermischt man, wenn man das Wasser in A bringt, die Mischung mit Quecksilberoxyd (schwefelsaures Silberoxyd leistet noch bessere Dienste), es bildet sich alsdann bei der Einwirkung der freiwerdenden Salzsäure auf das in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberoxyd Quecksilberchlorid und Wasser, wovon ersteres nicht durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte mehr zersetzt und somit das Entweichen von salzsauren Dämpfen verhütet wird.

Bei der Gegenwart von Chlormetallen mufs man jedoch die Schwefelsäure nur langsam übertreten lassen und gleichzeitig den Apparat durch gelindes Schütteln in Bewegung setzen, um das Niederfallen des Quecksilberoxyds zu Boden zu verhüten und die Salzsäure, die in den obern Schichten der Flüssigkeit entbunden wird, mit dem Oxyd in Berührung zu bringen.

Ist der Chlorgehalt der Substanz bedeutend, so ist es immer gut, auch der Schwefelsäure Quecksilberoxyd beizumischen; sollte alsdann durch die Reaction der Schwefelsäure noch Salzsäure durch die Röhre F entweichen, so findet sie in B noch Quecksilberoxyd, was durch den Gasstrom in der Säure suspendirt erhalten wird, und wird hier von demselben gebunden zurückgehalten. Wendet man dagegen schwefelsaures Silberoxyd an (im Ueberschufs), so hat man niemals ein Entweichen von Chlorwasserstoff aus A nach B zu befürchten.

Sehr oft kommt es vor, dafs man bei Pflanzenaschenanalysen, wo man die Kohlensäure dem Gewicht nach bestimmen will, einen zu grofsen Gehalt an Kohlensäure bekömmt, indem neben der Kohlensäure Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure ent-

bunden wird, je nachdem die Asche frisch bereitet oder längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt war.

Ist die Asche frisch bereitet, so erhält man beim Uebergiefsen derselben mit Schwefelsäure stets ein Gas, welches die Bleisalze schwarz fällt und demnach einen Gehalt an Schwefelwasserstoff zu erkennen gibt.

Jede Pflanze enthält nämlich schwefelsaure Salze, die, bei Gegenwart von Kohle geglüht, stets ein Schwefelmetall hinterlassen, welches, mit Schwefelsäure zusammengebracht, Schwefelwasserstoff entwickelt. Da nun, wenn man die Asche in dem Apparat der Einwirkung der Schwefelsäure überläfst, neben der Kohlensäure Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, die beide entweichen, so erhält man das Schwefelwasserstoffgas mit in Rechnung als Kohlensäure. Um diefs zu verhüten, gibt man Quecksilberoxyd zu der Substanz, welches beim Freiwerden von Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber und Wasser bildet, wovon ersteres nicht durch Schwefel oder Salzsäure zersetzbar ist.

Da alle Aschen auch Chlormetalle enthalten, so mufs man ohnehin Quecksilberoxyd zumischen.

Ist die Asche längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt gewesen, so können zwei Fälle eintreten.

Es entwickelt sich entweder reine Kohlensäure oder ein Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure. Ersteres beruht auf Folgendem: Jedes Schwefelmetall verwandelt sich an der Luft zu einem unterschwefligsauren Salze, welches beim Zusammenbringen mit Säure zersetzt wird. Die freiwerdende unterschweflige Säure kann jedoch für sich nicht bestehen und zerfällt in schweflige Säure und Schwefel. Erstere entweicht als Gas und letzterer schlägt sich in der Flüssigkeit nieder. Ist nun neben dem gebildeten unterschwefligsauren Salze noch unverwandeltes Schwefelmetall zurückgeblieben, so wird beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure aus dem unterschwefligsauren Salze schweflige Säure und aus dem Schwefelmetall Schwefel-

wasserstoff entwickelt, die sich in der Art zersetzen, dafs sowohl der Schwefel der schwefligen Säure, wie der des Schwefelwasserstoffs, ausgeschieden wird, indem sich gleichzeitig aus dem Sauerstoff der schwefligen Säure und dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs Wasser bildet. Es kann also hier nur reine Kohlensäure sich entwickeln.

Im zweiten Falle, wo sich schweflige Säure entwickelt beim Zusammenbringen der Asche mit Säure, ist entweder die Oxydation des Schwefelmetalls theilweise erfolgt, jedoch so, dafs das unterschwefligsaure Salz vorwaltend ist, oder aber es ist alles Schwefelmetall in unterschwefligsaures Salz verwandelt.

Um das Freiwerden von schwefliger Säure zu verhüten, wende ich, da immer Chlormetalle zugegen sind, chromsaures Quecksilberoxydul oder ein Gemisch von neutralem chromsaurem Kali mit Quecksilberoxyd an. Die freiwerdende schweflige Säure reducirt die freiwerdende Chromsäure zu Chromoxyd, indem sie selbst in Schwefelsäure übergeht.

Das eben Gesagte gilt auch für Aschen, die irgend eine Cyanverbindung enthalten.

Nachdem die Gasentwickelung in A aufgehört hat, nimmt man das Wachskügelchen von E hinweg und befestigt an diese Oeffnung ein Chorcalciumrohr, verbindet C mit einer Saugpipette und entleert durch Saugen den Apparat von der in demselben enthaltenen Kohlensäure, verschliefst E wiederum mit demselben Wachskügelchen und wiegt den Apparat. Der Verlust gibt genau die Menge der in der Substanz enthaltenen Kohlensäure an.

Um A von der darin befindlichen Substanz ohne gleichzeitiges Ausgiefsen der Schwefelsäure in B zu entleeren, verschliefst man C mit dem Wachspfropfen und bläst durch D Luft in A, wodurch, wenn der Apparat mit der Oeffnung E nach unten geneigt ist, alle Flüssigkeit durch E entweicht. Man bringt vermittelst einer Spritzflasche nur noch mehrmals Wasser in A,

das man, wie eben angegeben, durch Einblasen jedesmal entfernt, bis A von aller Säure befreit ist.

War die Schwefelsäure bis zur Hälfte des Rohres F gestiegen, so hat man ein Ueberfliefsen des nach B hineingebrachten Wassers ebensowenig, wie ein Uebertreten der Schwefelsäure nach A zu befürchten.

Zwei neue Mineralien. — Medjidit (schwefelsaures Uranoxyd-Kalk). — Liebigit (kohlensaures Uranoxyd-Kalk);

von *J. Laurence Smith*,
Geolog des Sultans der Türkei.

Die angeführten Mineralien wurden auf einer Pechblende in der Nähe von Adrianopel gefunden; dieselbe war ganz unrein und enthielt zum Theil Krystalle von Kupferkies. An der Oberfläche der Pechblende befanden sich, aufser den beiden fraglichen Mineralien, Gypskrystalle und etwas Eisenoxyd.

Medjidit (schwefelsaures Uranoxyd-Kalk). Dieses Mineral besitzt eine dunkel bernsteingelbe Farbe, ist durchsichtig, von unvollkommener krystallinischer Structur, auf dem Bruch harzartig; die Oberfläche wird nach längerer Zeit zuweilen von tief gelber Farbe, was von Wasserverlust herrührt. Härte etwa 2,5. Spec. Gew. unbekannt.

Chemische Eigenschaften. Beim gelinden Erhitzen verliert es Wasser und wird citronengelb — bei der Rothglühhitze wird es schwarz. Vor dem Löthrohr gibt es mit Borax in der äufseren Flamme ein gelbes, in der inneren Flamme ein grünes Glas. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in der geringsten Menge von verdünnter Salzsäure. (Auf diese Weise hätte sich, im Falle es nöthig gewesen wäre, die geringste Menge von Gyps davon abscheiden lassen). Die saure Lösung gibt mit

Chlorbarium einen ziemlich reichlichen Niederschlag und mit Ferrocyankalium eine rothbraune Fällung. Doppelt-kohlensaures Ammoniak gibt einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag: aus dieser Lösung wird durch oxalsaures Ammoniak Kalk niedergeschlagen. Die weitere Untersuchung zeigte keine anderen Substanzen an.

Soweit die geringe Menge des vorhandenen Minerals die Auffindung der Zusammensetzung erlaubte, scheint es ein dem folgenden (Liebigit) ähnliches Mineral zu seyn; nur enthält es weniger Wasser und Schwefelsäure anstatt Kohlensäure; die Säure rührt wahrscheinlich von der Zersetzung des mit der Pechblende vorkommenden Kupferkieses her.

Die Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$\ddot{\mathrm{U}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{S}} + 15\,\dot{\mathrm{H}}$$

dargestellt. Ich habe diefs Mineral *Medjidit*, zur Ehre des regierenden Sultans der Türkei *Abdul-Medjid*, genannt, der sowohl Künste wie Wissenschaften sehr begünstigt, jedenfalls weit mehr als irgend einer seiner Vorgänger.

Liebigit (kohlensaures Uranoxyd-Kalk). Dieses Mineral kommt nicht krystallisirt vor, sondern findet sich in der Form von warzenförmigen Anhäufungen, die nach einer Richtung eine deutliche Spaltbarkeit zeigen. Es ist von prächtig apfelgrüner Farbe, durchsichtig, von glasigem Bruch. Härte zwischen 2 und 2,5. Spec. Gew. unbekannt.

Chemische Eigenschaften. Dasselbe läfst sich von der Pechblende leicht trennen und wegen seiner Durchsichtigkeit und Farbe leicht von der geringsten Menge fremder Substanzen befreien. Beim gelinden Erhitzen wird es unter Wasserverlust grünlich-grau; bei der Rothglühhitze wird es, ohne zu schmelzen, schwarz, nimmt aber beim Erkalten wieder eine orangerothe Farbe an. Erhitzt man es vor dem Löthrohr stark, mit oder ohne Kohle, so wird es schwarz und bleibt beim Erkalten

ebenso. Mit Borax gibt es in der äufseren ein gelbes, in der innern Flamme ein grünes Glas. Die Eigenschaft dieses Minerals beim Erhitzen schwarz zu werden und beim Erkalten wieder eine orangene Farbe anzunehmen, liefs mich vermuthen, dafs es Vanadinsäure enthalten möchte, aber seine weiteren Reactionen zeigten, dafs diefs nicht der Fall ist; doch glaube ich, dafs diese Eigenschaft von keiner anderen natürlichen Uranverbindung bekannt ist.

Das Mineral löst sich unter heftigem Aufbrausen in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Lösung auf, welche mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak einen gelben Niederschlag gibt, der bei Anwendung letzteren Fällungsmittels im Ueberschufs sich fast vollständig löst, indem nur ein Rückstand von kohlensaurem Kalk bleibt. In einer neutralen Lösung des Minerals erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag; Schwefelammonium gibt eine braune Fällung, Ferrocyankalium ein rothbraune. Die angegebenen Eigenschaften zeigen die Gegenwart von Wasser, Kohlensäure, Kalk und Uran an und die fernere Prüfung ergab keine anderen Substanzen weiter.

Die Menge dieses Minerals im reinen Zustande war zu gering, um eine so genaue quantitative Analyse zuzulassen, wie ich es wünschte, aber die Einfachheit der Zusammensetzung gestattete die wahre Zusammensetzung sehr nahe, wenn nicht ganz genau ausfindig zu machen. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen auf 200° C. bestimmt. Die Kohlensäure wurde durch den Verlust beim Auflösen in Salzsäure bestimmt; zu der sauren Lösung wurde doppelt-kohlensaures Ammoniak bis zur völligen Auflösung des entstandenen Niederschlags gebracht und hierauf der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Derselbe wurde später in schwefelsaures Salz verwandelt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde längere Zeit gekocht, wobei das Uran sich in Form des Doppelsalzes abschied, das nach dem Glühen als olivenfarbiges Oxyd gewogen wurde.

Das Mittel zweier Analysen, deren eine mit 85, die andere mit 65 Milligrammen ausgeführt wurde, gab :

		Atome	berechnet
Wasser	45,2	20	45,5
Kohlensäure	10,2	2	11,1
Kalk	8,0	1	7,1
Uranoxyd	38,0	1	36,3
	101,4		100,0.

Die Formel des Minerals ist hiernach: $\ddot{\bar{U}}\,\ddot{C} + \dot{Ca}\,\ddot{C} + 20\,\dot{H}$.

Ich habe es für passend gefunden, diesem Miner. den Namen des ausgezeichneten Chemikers zu Giefsen zu geben, als ein Zeichen der Hochachtung für seine zahlreichen und wichtigen Forschungen im Gebiete der chemischen Wissenschaften.

Die Pechblende, worauf der Liebigit sich befindet, wurde analysirt, und ich werde später Gelegenheit haben, auf diese Analysen mit einigen Bemerkungen über die Uransalze zurückzukommen; ich beschränke mich darauf, zu bemerken, dafs die Pechblende neben Uranoxyd auch Kalk enthält, welcher Umstand, neben der Neigung des Uranoxyds Doppelsalze zu bilden, das Vorkommen des Liebigits und des Medjidits erklärt.

Ausgegeben den 5. August 1848.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXVI. Bandes drittes Heft.

Ueber die Eisencyanüre des Strychnins und Brucins;

von *Dietrich Brandis.*

Ueber die Cyanverbindungen der organischen Basen waren, als die folgende Untersuchung begonnen wurde, nur wenige unsichere Thatsachen bekannt, quantitative Bestimmungen fehlten ganz. Als ein Anfang, diese Lücke in der Geschichte einer so merkwürdigen Klasse von Körpern auszufüllen, wurde, unter der Leitung des Hrn. Prof. Wöhler, die folgende Arbeit unternommen, die fast schon beendigt war, als mir die in derselben Richtung angestellten Untersuchungen des Hrn. Dollfus *) über Chinin und Cinchonin bekannt wurden, wodurch nun unsere Kenntnisse von diesen Verbindungen zugleich auch auf diese Basen ausgedehnt worden sind.

I. *Strychnin-Eisencyanüre.*

1. *Strychnineisencyanür.* Der Weg, der sich zunächst zur Hervorbringung eines Strychnineisencyanürs darbot, war die wechselseitige Zersetzung eines Strychninsalzes mit Kaliumeisencyanür. Vermischt man die kalt gesättigten Lösungen beider, so bildet sich sogleich ein aus fast farblosen Krystallnadeln beste-

*) Diese Annalen. Bd. LXV. S. 224.

hender, starker Niederschlag. Dieser Körper ist in der That, wie aus der näheren Untersuchung hervorging, das dem Kaliumeisencyanür entsprechende Strychnineisencyanür.

Bei der Darstellung dieser Verbindung darf das Strychninsalz keine freie Säure enthalten, weil diese eine wenigstens theilweise Zersetzung desselben veranlassen würde.

Aus verdünnteren Lösungen kann man sie in Krystallen von ½ bis 1 Zoll Länge erhalten. Sie sind rechtwinklige vierseitige Prismen, an den Enden durch zwei, gegen die Kanten gerichtete Flächen zugeschärft. Ihre Farbe ist ein sehr helles Gelb, ähnlich dem durch Alkohol gefällten Blutlaugensalze. In der Kälte ist ihre Löslichkeit in Wasser sehr gering, in Alkohol etwas gröfser, in der Wärme jedoch werden sie von beiden Lösungsmitteln bedeutend leichter aufgenommen. Sie sind sehr hygroscopisch. Zum Behuf der Analyse ward der auf's Filtrum gebrachte Niederschlag so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis in der durchlaufenden Flüssigkeit weder überflüssiges Blutlaugensalz, noch das gebildete Kalisalz nachzuweisen war, dann zwischen Löschpapier ausgeprefst, und, erst an der Luft, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Die Verbindung bei 100° zu trocknen, war nicht thunlich, indem bei dieser Temperatur schon eine Zersetzung unter Blausäureentwicklung beginnt. Die Verbrennungs-Analysen geschahen in einem Platinschiffchen mit Anwendung von gekörntem Kupferoxyd und Sauerstoffgas, und mit Vorlegung einer engen Spirale von metallischem Kupfer.

I. 0,482 Grm. gaben 1,136 $\ddot{C}$ und 0,277 $\dot{H}$.

II. 0,3681 Grm. gaben 0,8683 $\ddot{C}$ und 0,2209 $\dot{H}$.

III. 0,5143 Grm. verloren bei nicht ganz 100° 0,0340 Grm. oder 6,61 pC. Wasser, und gaben, im Platintiegel erst für sich, dann so oft nach Zusatz von Salpetersäure geglüht, bis das Gewicht constant blieb, 0,0251 Grm. Eisenoxyd = 3,42 pC. Eisen.

IV. 0,9666 Grm. gaben 0,0456 Eisenoxyd = 3,30 pC. Eisen.

Das so erhaltene Eisenoxyd war, wie eine besondere Untersuchung zeigte, frei von Kali.

Das Material zu den Analysen I. III. IV. war aus schwefelsaurem Strychnin dargestellt (I. und III. von einer Bereitung), dagegen das zu II. aus salpetersaurem.

Die analytischen Resultate ergeben folgende Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
94 Aeq.	Kohlenstoff	64,42	64,35	64,41	»	»
58 »	Wasserstoff	6,60	6,37	6,66	»	»
7 »	Stickstoff	»	»	»	»	»
16 »	Sauerstoff	»	»	»	»	»
1 »	Eisen	3,20	»	»	3,42	3,30.

Diese führt zu der Formel *) :

$$(2\ \mathrm{Str}\ \overline{\mathrm{H}}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{Fe}\,\mathrm{Cy}) + 8\ \dot{\mathrm{H}}.$$

Vor ihrer Zersetzung verliert die Verbindung, bei ungefähr 100°, nur einen Theil ihres Wassers, nämlich 6 Aequivalente oder 6,12 pC. Wasser (gefunden 6,61).

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht folglich im Allgemeinen der des Kaliumeisencyanürs. Was jedoch den Wassergehalt betrifft, so mufs auf den ersten Anblick die Zahl 8 befremden, da mit wenigen Ausnahmen die Anzahl der Wasseräquivalente in den Eisendoppelcyanüren der Alkalien und Erden, 3 oder ein Multiplum davon ist. Hierbei ist aber zu berücksich-

---

*) Bei diesen Untersuchungen sind für das Strychnin die von Gerhardt aufgestellte Formel : $C^{44}\ H^{24}\ N^{2}\ O^{4}$, für das Brucin die von Regnault angenommene : $C^{46}\ H^{26}\ N^{2}\ O^{8}$, zu Grunde gelegt, welche beide kürzlich durch die Analyse der Schwefelcyanverbindungen von C. Dollfus (diese Annalen Bd. LXV. S. 212) eine so schöne Bestätigung erhalten haben. Uebrigens habe ich mich der Atomgewichte bedient, die Berzelius in seinen Atomgewichtstabellen 1845 gegeben hat.

tigen, dafs diese Verbindung schon beim Trocknen über Chlorcalcium einen nicht unwesentlichen Verlust erleidet (meist 8 pC.), der aber, als zugleich vom Feuchtigkeitszustande der Luft abhängig, zu grofse Schwankungen zeigt, als dafs man im Stande wäre, den ursprünglichen Wassergehalt daraus abzuleiten.

Werden die Krystalle für sich erhitzt, so nehmen sie erst eine dunkler gelbe Farbe an, die bei anfangender Zersetzung in's Grünliche sticht, dann folgt starke Blausäure-Entwicklung, und endlich die gewöhnlichen Erscheinungen bei der Zersetzung von Strychninverbindungen.

Wird das Salz in heifsem Wasser gelöst, oder seine kalt gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so nehmen die Lösungen unter Abscheidung von Strychninkrystallen eine dunkelgelbe Farbe an, und es krystallisirt die im Folgenden beschriebene Verbindung heraus. Unter gewissen Umständen scheint aber diese Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen zu können, wie wir weiter unten sehen werden.

Das Verhalten dieses Salzes gegen die Lösungen der Eisen-, Blei- und Kupfersalze stimmt ganz mit dem des Kaliumeisencyanürs überein.

2. *Strychnineisencyanid.* Ganz in derselben Weise, wie man mit gelbem Blutlaugensalze ein Strychnineisencyanür erhalten kann, läfst sich durch Anwendung von rothem Kaliumeisencyanid ein Strychnineisencyanid darstellen. Man kann indessen hierbei mit grofsem Vortheil heifs gesättigte Lösungen anwenden, indem sich dieses Salz nicht so leicht zersetzt wie das vorige.

Die Krystalle, welche im Allgemeinen weit kleiner ausfallen, sind durch ihre schön goldgelbe Farbe und ihren lebhaften Glanz sehr ausgezeichnet. Ihre Krystallform ist übrigens, so weit es ohne Winkelmessung zu erkennen ist, der der Cyanür-Verbindung sehr ähnlich. Ebenso zeigt es in seiner Löslichkeit und hygroscopischen Eigenschaft grofse Uebereinstimmung mit demselben.

Die zu den Analysen I—III. verwandte Substanz war über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,2461 Grm. gaben 0,5695 $\ddot{C}$ und 0,1345 $\dot{H}$.

II. 0,3157 Grm. gaben 0,7316 $\dot{C}$ und 0,1911 $\dot{H}$.

III. 0,6132 Grm. gaben 0,036 Eisenoxyd = 4,11 pC. Eisen.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
144	Aeq.	Kohlenstoff	63,24	63,18	63,27	»
87	»	Wasserstoff	6,35	6,06	6,71	»
12	»	Stickstoff	»	»	»	»
24	»	Sauerstoff	»	»	»	»
2	»	Eisen	4,10	»	»	4,11.

Diese ergiebt die Formel:

(3 Str H Cy + Fe Cy³) + 12 $\dot{H}$

Von diesen 12 Aeq. Wasser verliert es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 3, entsprechend in Procenten:

			berechnet	gefunden	
	3 Aeq.	Wasser	1,96	1,97	1,67
bei 100°	6 »	»	3,93	4,12	3,59
» 136°	8 »	»	5,24	5,15	4,41.

Damit stimmen auch folgende Analysen überein, zu denen das Salz bei 136° getrocknet war.

IV. 0,2742 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,565 Platinsalmiak.

V. 0,270 Grm. gaben 0,018 Eisenoxyd.

Die Formel (3 Str H Cy + Fe Cy³ + 4 $\dot{H}$) verlangt aber folgende Zahlen:

	berechnet	gefunden IV.	gefunden V
N	12.96	12,94	»
Fe	4,83	»	4,44.

Das Material zu I. war aus der Zersetzung von Strychnineisencyanür erhalten. Da jedoch, vermöge der gröfseren Lös-

lichkeit des Strychnins in seinen Salzlösungen, die gelben Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser immer noch freies Strychnin (unter dem Mikroscope durch seine Krystallform leicht erkennbar) beigemengt enthielten, so wurden sie fein zerrieben, mit starkem Alkohol, in dem das Strychnin leichter löslich ist, digerirt, dann auf dem Filtrum erst mit Alkohol, zuletzt mit Wasser ausgewaschen.

II. und III. war aus salpetersaurem Strychnin, IV. und V. aus schwefelsaurem, beide mit rothem Blutlaugensalz erhalten, und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Indessen konnten sowohl hier, wie bei dem vorigen Salze, nicht die letzten Spuren von Blutlaugensalz entfernt werden, und dieses scheint auch auf die Genauigkeit der analytischen Resultate nicht ohne Einflufs geblieben zu seyn. Selbst nach 5 bis 6maligem Umkrystallisiren fand sich nach dem Verbrennen, Auflösen etc. ein, wenn auch sehr geringer, alkalisch reagirender Rückstand.

Wird das Salz für sich erhitzt, so beginnt, nach Verlust von 8 Aequivalenten Wasser bei 136°, die Zersetzung, die sich zuerst nur durch eine grünliche Färbung, bald aber auch durch Blausäureentwicklung, kund giebt. Bei 180—200° ist es ganz schwarz, die Krystalle zeigen aber noch glänzende Flächen. Ueber 200° beginnt die vollständige Zersetzung mit den gewöhnlichen Erscheinungen.

Wird die wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so findet eine theilweise Zersetzung statt. Es entwickelt sich Blausäure, während Eisenoxyd und freies Strychnin niederfallen.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt die Lösung dieser Verbindung richtiges Berlinerblau, dagegen scheint es sich gegen Oxydsalze anders zu verhalten, wie Kaliumeisencyanid. Es giebt nämlich mit denselben sogleich eine klare tiefblaue Lösung, aus der sich nach einiger Zeit Flocken von Berlinerblau absetzen.

Durch Kali und Ammoniak werden die Lösungen dieses

Salzes zersetzt, das Strychnin krystallisirt in langen Nadeln heraus, in der Lösung sind die entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindungen.

Zu bemerken ist hier noch, dafs, wenn man Berlinerblau mit Strychnin kocht, man nicht die Cyanür-Verbindung, sondern das Strychnineisencyanid in grofser Menge erhält, was indessen durch die schon vorhin erwähnte Zersetzung der Cyanür-Verbindung beim Kochen mit Wasser zu erklären ist.

3. Vermischt man eine Alkohol-Lösung von Strychnin mit einer Lösung von Eisenblausäure ebenfalls in Alkohol, bis eine schwach saure Reaction eintritt, so entsteht ein weifser pulveriger Niederschlag, der sich ohne Zersetzung abfiltriren, und, so lange man keine höhere Temperatur anwendet, trocknen läfst. Dieser Körper hat durchaus keine Spur von krystallinischer Structur, ist sehr hygroscopisch, in Wasser und Alkohol fast gänzlich unlöslich, zeigt aber doch eine stark saure Reaction.

Zum Behufe der Analyse wurde derselbe zur Entfernung von Strychnin und Eisenblausäure lange mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen, zwischen Papier geprefst und endlich über Chlorcalcium (I. II.) oder Schwefelsäure (III. IV) getrocknet.

I. 0,2710 Grm. gaben 0,5579 $\ddot{C}$ und 0,1451 $\dot{H}$.

II. 0,6299 Grm. gaben 0,0883 Eisenoxyd.

III. 0,3469 Grm. gaben 0,7157 $\ddot{C}$ und 0,1807 $\dot{H}$.

IV. 0,6940 Grm. verloren bei 100° 0,0214 Grm. Wasser, und gaben dann 0,1005 Grm. Eisenoxyd.

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Verhältnisse der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Eisen-Aequivalente:

52 Aeq. Kohlenstoff,
31 " Wasserstoff,
2 " Eisen,

also, wenn man, wie die Zersetzungen des Körpers es fordern, das Strychnin darin als solches annimmt (52 — 44 = 8) 4 Cy auf 2 Fe. Hieraus berechnet sich nun das Ganze in folgender Weise:

			berechnet	gefunden I. u. II.	gefunden III. u. IV.
52	Aeq.	Kohlenstoff	56,25	56,21	56.33
31	"	Wasserstoff	5,57	5,94	5,78
6	"	Stickstoff	"	"	"
9	"	Sauerstoff	"	"	"
2	"	Eisen	10,09	9,82	10,14.

Die rohe Formel wäre demnach:

(Str 2 H Cy + 2 Fe Cy) + 5 Ḣ.

Von diesen 5 Aeq. Wasser entweichen 2 oder 3,22 pC. vor der Zersetzung bei 100° (gefunden 3,08).

Ueber 100° beginnt dann heftige Blausäureentwicklung, und zuletzt treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei anderen Strychninverbindungen.

Die obige, für diese Verbindung aufgestellte Formel macht allerdings die erste Ausnahme von dem bis jetzt allgemein gültigen Gesetze, dafs in den Eisendoppelcyanüren stets 3 Aeq. Cyan auf 1 Aeq. Eisen enthalten sind.

Indessen ist es einerseits nicht wohl möglich, aus diesen Zahlen eine andere Formel abzuleiten, andererseits kann der Körper nicht ein blofs zufälliges Gemenge seyn, da das Material zu den Analysen von zwei verschiedenen Bereitungen (I. II.) und (III. IV.) herrührte, bei denen die Operationen, sowohl der Darstellung, als der Reinigung möglichst modificirt waren.

Was nun aber die Natur dieser Verbindung betrifft, so scheint nicht blofs die saure Reaction, sondern auch der Umstand, dafs dieselbe die Alkalien zu neutralisiren vermag, dafür zu sprechen, dafs man sie als einen dem Wasserstoff-Eisencyanür (der Ferrocyanwasserstoffsäure) analogen sauren Körper zu betrachten habe, dessen Zusammensetzung, abstrahirt von dem Wassergehalt, durch die Formel:

(Str H Cy + 2 Fe Cy) + H Cy

versinnlicht werden könnte.

Indessen ist es mir nicht gelungen, eine Verbindung darzustellen, in der das zweite Wasserstoffäquivalent durch ein Metall vertreten wäre; es scheinen diese Verbindungen, wenn sie überhaupt existiren, jedenfalls sehr leicht zersetzbar zu seyn.

Wenn man z. B. diesen sauren Körper mit schwacher Kalilauge bis zur Neutralisation übergiefst, so verwandelt er sich in eine ebenfalls weifse, aber lockere und flockige Masse, welche unter dem Mikroscope keine Spur von Krystallisation zeigt. Auf ein Filtrum gebracht, nimmt dieselbe bei Zutritt der Luft bald eine immer zunehmende bläuliche Färbung an. Wenn man diesen Niederschlag dann mit Alkohol behandelt, so zeigt er sich unter dem Mikroscope als ein Gemenge von farblosen Krystallnadeln und amorphen blauen Massen. Die Krystalle stimmen ganz in ihrem Ansehen und Verhalten mit dem Strychnineisencyanür überein. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Alkohol Kaliumeisencyanür gefällt und aus der zurückbleibenden Lösung setzen sich beim Abdampfen Krystalle von Strychnineisencyanid, mit freiem Strychnin gemengt, ab. Läfst man Kalilauge in der Wärme einwirken, so geht das Ganze weit rascher, man erhält aber dieselben Producte.

Die Zersetzung des Eisencyanürs würde dann hier, wie in so vielen Fällen, die Bildung der blauen amorphen Massen veranlassen. Ebenso wenig konnte eine entsprechende Verbindung mit 2 Atomen Strychnin erhalten werden; in einer alkoholischen Strychninlösung verwandelt sich die Säure bald in ein Aggregat von Strychnineisencyanür-Krystallen, die aber rasch, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in die goldgelbe Cyanidverbindung übergehn. Aufserdem scheidet sich aber noch eine blaue, amorphe Substanz ab.

So lange bei der Darstellung der Verbindung durch Vermischen von Strychnin und Eisenblausäurelösung das erstere überschüssig ist, löst sich der an einer Stelle etwa gebildete Niederschlag durch Umschütteln sogleich wieder auf und aus

der farblosen Lösung setzen sich Krystalle von Strychnineisencyanür ab, die sich aber bald in die Cyanidverbindung umwandeln.

Obgleich dieser merkwürdige Körper, im trocknen Zustande aufbewahrt, keine Veränderung erleidet, so fängt er doch in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an, sich zu zersetzen. Durch Wärme wird diefs bedeutend beschleunigt. Es wird unter Blausäureentwicklung die ganze Flüssigkeit mit blauem Niederschlage erfüllt, und nach dem Abfiltriren scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit Nadeln von Strychnineisencyanid aus.

Durch Säuren wird diese Verbindung unter Bildung von Berlinerblau zersetzt, jedoch verhältnifsmäfsig langsam, selbst in der Wärme.

Einen Umstand mufs ich hier noch berühren, zu dessen weiterer Verfolgung mir leider die Zeit fehlte, nämlich dafs diese strychninhaltige Säure auch beim Zusammenbringen von Strychnineisencyanid und Eisenblausäure entsteht.

II. *Brucin-Eisencyanüre.*

1. *Brucineisencyanür* wird ganz in derselben Weise, wie die entsprechende Strychninverbindung erhalten, besonders schön aus dem salpetersauren Salze.

Es sind Nadeln, die bis auf einen lebhafteren Glanz denen der Strychninverbindung durchaus ähnlich sind.

Zu den Analysen wurde die Verbindung über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,2599 Grm. gaben 0,6100 $\dot{C}$ und 0,1514 $\dot{H}$.

II. 0,2983 Grm. gaben 0,7032 $\dot{C}$ und 0,1769 $\dot{H}$.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
98 Aeq.	Kohlenstoff	64,37	64,08	64,37
56 „	Wasserstoff	6,11	6,46	6,58
7 „	Stickstoff	„	„	„
18 „	Sauerstoff	„	„	„
1 „	Eisen	„	„	„

Also zu der Formel:

$$(2\ \mathrm{Bru}\ \mathrm{H}\ \mathrm{Cy} + \mathrm{Fe}\ \mathrm{Cy}) + 2\ \dot{\mathrm{H}}.$$

Wesentlich unterscheidet sich dieses Salz von der entsprechenden Strychninverbindung durch die Art seiner Zersetzung, indem beim Kochen mit Wasser sogleich ein blauer Niederschlag sich abscheidet, ohne dafs ein Uebergang in die Cyanidverbindung stattzufinden scheint.

2. *Brucineisencyanid.* Aehnlich der entsprechenden Strychninverbindung unterscheidet sich dieses durch seine dunkelgelbe Farbe.

Die Zersetzbarkeit derselben scheint geringer zu seyn, als die der vorigen, jedoch gröfser, als die der entsprechenden Strychninverbindung.

3. Auch eine amorphe, weifse, sauer reagirende Verbindung bildet sich beim Brucin ganz in ähnlicher Weise, wie beim Strychnin, indem bei überschüssigem Brucin der Niederschlag sich sogleich wieder auflöst, während er bleibt, sobald Eisenblausäure vorwaltet.

Im Aeufseren und den Eigenschaften ist dieser Körper der entsprechenden Strychninverbindung durchaus ähnlich.

Eine allgemeine Bemerkung über den Wassergehalt der untersuchten Verbindungen kann ich hier nicht übergehen, wenn sie gleich zu isolirt dasteht, um irgend einen Werth zu haben.

Betrachtet man nämlich bei den drei Strychninverbindungen die Anzahl der bei Anfang der Zersetzung, also vor der Blau-

säureentwicklung noch vorhandenen Wasseräquivalente, so zeigt sich, dafs, wenn man die Verbindungen als blausaure Salze ansieht, stets ein Aeq. Wasser übrig bleibt.

Bei 100° : $(2\ \mathrm{Str\ H\ Cy} + \dot{\mathrm{F}}\mathrm{e\ H\ Cy}) + 1\ \mathrm{aq.}$

„ 136° : $(3\ \mathrm{Str\ H\ Cy} + \ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ 3\ \mathrm{H\ Cy}) + 1\ \mathrm{aq.}$

„ 100° : $(\mathrm{Str\ H\ Cy} + 2\ \dot{\mathrm{F}}\mathrm{e\ H\ Cy}) + 1\ \mathrm{aq.}$

Bei dem untersuchten Brucinsalze findet diefs Verhältnifs schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist demnach einerseits, wenn man vom Wassergehalte absieht, eine Bestätigung der Analogie zwischen Strychnin und Brucin und den Alkalien, andererseits aber der Nachweis von Verbindungen, die mit allen früher bekannten im Widerspruch stehen.

Ob die Existenz derselben eine Eigenthümlichkeit dieser organischen Basen ist, oder ob sie sich auch bei den Alkalien und Erden finden, gelang mir nicht durch Versuche mit Sicherheit zu entscheiden.

Was die übrigen organischen Basen betrifft, so scheinen hier grofse Verschiedenheiten hinsichtlich ihrer Cyanverbindungen obzuwalten. Wenigstens gilt diefs für die des Chinins und Cinchonins, für welche Dollfus, auf den Grund seiner Analysen, Formeln aufgestellt hat, die weder mit den entsprechenden Kaliumverbindungen, noch mit dem von mir beschriebenen sauren Körper im Einklang stehen.

Ueber eine Verbindung von salzsaurem Strychnin mit Cyanquecksilber;

von *Demselben.*

Bekanntlich entsteht beim Vermischen einer Lösung von salzsaurem Strychnin mit der von Cyanquecksilber ein krystalli-

nischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung bis jetzt nicht untersucht war. Ich habe gefunden, dafs er eine Verbindung von salzsaurem Strychnin mit Cyanquecksilber ist, zusammengesetzt nach der Formel : Str H Cl + 4 Hg Cy.

Vermischt man die Lösungen heifs, so scheidet sie sich erst beim Erkalten aus und bildet dann farblose, perlmutterglänzende, meist rechtwinklig 4seitige Tafeln, seltner breite Prismen.

1,0925 Grm. wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt. Zur Aufnahme des Quecksilbers diente, an der Stelle des Chlorcalciumrohrs, ein mit Asbest und Zinnfolie gefülltes Rohr. Die erhaltene Kohlensäure betrug 1,3908 Grm. Das Quecksilber ging verloren.

1,304 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht, das Quecksilber in Wasser aufgesammelt und die letzten Antheile von letzterem über Schwefelsäure verdunstet. Gab 0,5901 Quecksilber.

Versuche, das Quecksilber aus der vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzten Verbindung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber zu bestimmen, gaben 45,92 und 46,33 pC. Quecksilber. Allein es zeigte sich, dafs der Niederschlag, noch so gut gewaschen, stets etwas mitgefälltes Strychnin enthielt.

Die Zahlen der ersten beiden Analysen geben :

			berechnet	gefunden
52	Aeq.	Kohlenstoff	35,14	34,76
25	„	Wasserstoff	„	„
6	„	Stickstoff	„	„
4	„	Sauerstoff	„	„
1	„	Chlor	„	„
4	„	Quecksilber	45,02	45,25.

Untersuchung einiger Mineralien;

von *Friedrich August Genth.*

1. *Baulit vom Krabla.*

Unter den vielen interessanten Mineralien Islands, deren Kenntnifs wir den Untersuchungen Forchhammer's verdanken, verdient gewifs keines so viele Aufmerksamkeit, als der Baulit.

Mit diesem Namen hat bekanntlich Forchhammer ein Mineral belegt, welches mit Quarz gemengt, den Baula-Berg bildet, und in früherer Zeit von dem Vulkan Viti, der zum Krablasysteme gehört, ausgeworfen wurde. Nach den Analysen, welche Forchhammer mit diesem Mineral angestellt hat, hält er den Baulit für das Hydrat eines unbekannten Feldspaths, in welchem er das Sauerstoffverhältnifs der Basen $\dot{R}$, zu dem der Thonerde und Kieselsäure fand wie :

1 : 3 : 18
und 1 : 3 : 20.

Da er angiebt, dafs der Baulit mit Quarzkrystallen zusammen vorkomme, glaubte Rammelsberg (im 2. Supplementheft zu seinem Handwörterbuch), derselbe sey nichts als ein Schmelzproduct von Quarz und Feldspath, ähnlich wie die Perlsteine etc. Durch die Untersuchung eines Auswürflings des Krabla, von welchem Hr. Bunsen Proben auf seiner isländischen Reise sammelte und die Güte hatte, mir mitzutheilen, bin ich im Stande, die Selbstständigkeit des Baulits aufser Zweifel zu setzen.

Die Analyse wurde mit denselben Vorsichtsmafsregeln, wie ich sie bei meiner Untersuchung der Eruptionsproducte des Hekla beschrieb, ausgeführt.

Krystallsystem klinorhombisch. Spaltbarkeit nicht bemerkbar (nach Forchhammer zeigt er die Blätterdurchgänge des Feldspaths); Bruch uneben, in's Muschelige. Härte 5,5—6. Spec. Gew. bei 6° = 2,656.

Wasserhell, weiſs; durchsichtig bis durchscheinend; Glasglanz.

Vor dem Löthrohre nur in sehr dünnen Splittern zu einem klaren Glase; mit Borax und Phosphorsalz klare Gläser; im Phosphorsalzglas schwimmt ein Kieselskelett. Unlöslich in Chlorwasserstoffsäure.

Die Formen, welche ich vom Baulit beobachtete, sind die klinooblonge Säule mit einer vorderen und zwei hinteren schiefen Endflächen; einer vorderen augitartigen Zuschärfung und kaum angedeutet auch einer hinteren. Die Krystalle sind sehr klein, und höchst selten so deutlich, um die Flächen gehörig wahrnehmen zu können; gewöhnlich körnig - krystallinische Massen.

Den Baulit begleitet Magneteisen in kleinen Octaëdern, welches keine Titansäure enthält und sich mit dem Magnet und Chlorwasserstoffsäure ausziehen läſst, sowie eine höchst geringe Menge eines der ? Hornblende ähnlichen Minerals.

Die Analyse der ganz reinen Substanz gab folgende Resultate :

I. 1,5832 Grm. Baulit, mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gab : 1,2702 Grm. Kieselsäure, 0,1796 Grm. Thonerde, 0,0417 Grm. kohlensaure Kalkerde, Spuren von Magnesia und Manganoxydul.

II. 2,48175 Grm. mit Fluſssäure zerlegt, gab : 0,2937 Grm. Thonerde, 0,0512 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,2932 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, 0,6204 Grm. Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung des Baulits ist hiernach :

	II.	I.	enthält Sauerstoff	
Kieselsäure	„	80,23	42,46	
Thonerde	12,08	11,34	5,30	
Kalkerde	0,95	1,46	0,32	1,74
Magnesia	Spur	„	„	
Manganoxydul	Spur	„	„	
Natron	2,26	„	0,58	
Kali	4,92	„	0,84	

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen $\dot{R}$, zu dem der $\dddot{Al}$ und $\dddot{Si}$ ist wie : 1,74 : 5,30 : 42,46; diefs ist genau wie : 1 : 3 : 24; woraus sich die Formel :

$$\dot{R}\dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\dddot{Si}_6$$

ergiebt, oder der Baulit als ein Feldspath angesehen werden kann, der die doppelte Menge Kieselsäure enthält, wie der Orthoklas, wie diefs schon Berzelius im 23. Jahrgange des Jahresberichts gethan hat.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs zum Baulit einige Perlsteine, namentlich die von Hlinik in Ungarn gehören.

2. *Phillipsit vom Stempel bei Marburg.*

Der Phillipsit ist schon zu wiederholten Malen analysirt worden, namentlich von L. Gmelin, Wernekink, Connel, Köhler und neuerdings von Marignac. Alle diese Untersuchungen weichen so sehr von einander ab, dafs die chemische Zusammensetzung des Minerals im höchsten Grade zweifelhaft ist, und nur wiederholte Analysen, bei denen das Material mit der gröfsten Vorsicht gewählt wurde, dahin führen können, über seine Natur in's Reine zu kommen.

Vor vielen Jahren war einmal der Phillipsit in gröfserer Menge am Stempel bei Marburg vorgekommen und von L. Gmelin zerlegt worden. Späterhin lieferte Köhler eine wenig damit übereinstimmende Analyse desselben. Seit einer langen Reihe von Jahren hatte er sich nicht mehr gefunden, bis ihn vor etwa 4 Jahren Hr. Oberlieutnant Braun wieder auffand und eine reiche Ausbeute machte. Seiner Güte verdanke ich eine zur Analyse hinreichende Menge Material.

Die Krystalle, welche zur Untersuchung dienten, waren Durchkreuzungszwillinge der oblongen Säule mit dem Hauptoctaëder und gewöhnlich so verkürzt, dafs sie das Aussehen von Rautendodekaëdern hatten; sie waren voller Sprünge; weifs,

in's Gelbliche und besafsen Glasglanz, der sich zum Fettglanz neigte.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,6726 Grm. Substanz gab : 0,1118 Grm. Wasser.

II. 1,6545 Grm. gaben : 0,7970 Grm. Kieselsäure, 0,3492 Grm. Thonerde, 0,0040 Grm. Eisenoxyd, 0,2058 Grm. kohlensaure Kalkerde, Spur Baryterde, 0,1928 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, 0,5666 Grm. Platinchloridkalium.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach :

Kieselsäure	48,17,	enthält	Sauerstoff	25,50	
Thonerde	21,11	„	„	9,87	9,94
Eisenoxyd	0,24	„	„	0,07	
Kalkerde	6,97	„	„	1,99	3,26
Baryterde	Spur				
Natron	0,63	„	„	0,16	
Kali	6,61	„	„	1,11	
Wasser	16,62	„	„	14,77	
	100,35.				

Die Zahlen der Analyse stimmen ziemlich genau mit den von L. Gmelin erhaltenen überein, weichen aber wesentlich von denen, welche Köhler fand, ab, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt :

	L. Gmelin 1.	L. Gmelin 2.	Genth	Köhler	Wernekink von Annerode
$\dddot{\text{Si}}$	48,51	48,02	48,17	50,445	48,36
$\dddot{\text{Al}}$	21,76	22,61	21,11	21,783	20,20
$\dddot{\text{Fe}}$	0,99	0,18	0,24	„	0,41
$\dot{\text{Ca}}$	6,26	6,56	6,97	6,500	5,91
$\dot{\text{Na}}$	„	„	0,63	„	$\dot{\text{Ba}}$ 0,46
$\dot{\text{K}}$	6,33	7,50	6,61	3,949	6,41
$\dot{\text{H}}$	17,23	16,75	16,62	16,815	17,09
	100,38	100,62	100,35	99,492	98,64.

Ich habe die Analyse Wernekink's vom Phillipsit von Annerode bei Giefsen zur Vergleichung ebenfalls mit aufgeführt, weil sie eine grofse Uebereinstimmung mit der des Marburger zeigt.

Da der Phillipsit sehr häufig vorkommt, so wäre zu wünschen, dafs die Frage über seine Zersetzung durch recht zahlreiche Analysen desselben von den verschiedensten Localitäten endlich einmal entschieden würde.

3. *Chabasit von Annerode bei Giefsen.*

Die Untersuchung des Chabasits von Annerode bei Giefsen, welche vor Kurzem Hr. Engelhardt veröffentlicht hat, veranlafst mich, das Resultat einer Analyse, welche ich vor längerer Zeit von demselben Mineral angestellt habe, mitzutheilen Ich habe ebenfalls die grofsen Krystalle, welche man an dem Fundort in grofser Menge auf dem Felde auflesen kann, analysirt.

Folgendes sind die Resultate :

I. 0,5658 Grm. Chabasit gaben : 0,1261 Grm. Wasser.

II. 1,5604 Grm. gaben: 0,7334 Grm. Kieselsäure, 0,3075 Grm. Thonerde, 0,0023 Grm. Eisenoxyd, 0,2945 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,0272 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, 0,0269 Grm. Platinchloridnatrium.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach :

Kieselsäure	47,00,	enthält	Sauerstoff	24,87	
Thonerde	19,71	»	»	9,21	9,26
Eisenoxyd	0,15	»	»	0,05	
Kalkerde	10,63	»	»	3,04	
Natron	0,65	»	»	0,16	3,26
Kali	0,33	»	»	0,06	
Wasser	22,29	»	»	19,81	
	100,76.				

Das Sauerstoffverhältnifs der Bestandtheile führt zu der für den Chabasit allgemein angenommenen Formel :

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{N}a_3\\ \dot{K}_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2 + 3\, \dddot{Al}\, \dddot{S}i + 18\, \dot{H}.$$

Interessant ist die von Engelhardt beobachtete Thatsache, dafs bei 100° von obigen 18 Atomen Wasser 3 entweichen, und ein Chabasit mit 15 Atomen übrig bleibt, von welchen wiederum 12 Atome loser gebunden sind, als die drei letzten, welche nur bei sehr hoher Temperatur ausgetrieben werden.

Es möge mir erlaubt seyn, hier noch einige Worte über die im Basalte von Annerode vorkommenden Mineralien zu sagen.

Von denen, welche als Zersetzungsproducte des Basalts angesehen werden müssen, finden sich namentlich :

1. *Chalcedon.* Er kleidet die Höhlungen aus und überzieht sehr häufig andre Mineralien. Mitunter kommt er in kleinen stalaktitischen Bildungen von höchstens 0,5mm Durchmesser vor. Die Farbe ist gewöhnlich milchweifs, in's Gelbliche.

2. *Bol.* Weifs, gelb, bräunlich, gewöhnlich in den Blasenräumen des Basaltes, aber wenn letzterer schon mehr verwittert ist auch in der ganzen Masse desselben eingewachsen. — Ein schwarzbraunes, erdiges sehr eisenhaltiges Mineral, welches in den Blasenräumen des noch weniger zersetzten Basaltes vorkommt, gehört vielleicht hierher.

3. *Phillipsit.* Hr. Engelhardt führt ihn als Harmotom auf Gewöhnlich in kleinen Krystallen von höchstens 3mm Länge und 1,5mm Breite. Am häufigsten finden sich Durchkreuzungszwillinge der oblongen Säule mit dem Hauptoctaëder, doch kommen auch einfache Individuen derselben Form vor, namentlich in dem weniger zersetzten Basalt. Die letzteren sind wasserhell, fast mikroscopisch, selten einzeln aufgewachsen, sondern gewöhnlich zu warzenförmigen Gruppen verbunden, welche dadurch ein concentrisch-strahliges Gefüge erhalten. Die Krystalle, welche

im zersetzten Basalt vorkommen, sind gewöhnlich weifs, matt, oft überzogen von Chalcedon und nicht selten ganz zersetzt zu weifsem oder gelblich gefärbtem Bol.

4. *Faujasit.* In der Abhandlung des Hrn. Engelhardt ist er Forjasit genannt, offenbar ein Druckfehler.

Der Faujasit findet sich sehr selten in den Blasenräumen der dichteren Abänderungen des Basaltes. Ebenso wie am Kaiserstuhl im Breisgau finden sich von ihm sowohl das Quadratoctaëder, als Hemitropieen desselben. Die Krystalle sind wasserhell bis bräunlich und besitzen starken Demantglanz, der jedoch selten wahrnehmbar ist, weil sie gewöhnlich mit einer dünnen Schicht Chalcedon überzogen sind. — Ein nie fehlender Begleiter des Faujasits ist der strahlig krystallisirte Phillipsit, der offenbar später gebildet ist, als der Faujasit, da er den letzteren stets überkleidet und einhüllt.

5. *Herschelit?* In demselben Gestein, in welchem sich der Phillipsit und Faujasit findet, kommt höchst selten ein Mineral in sechsseitigen Tafeln krystallisirt vor. Durch einen dünnen Ueberzug von Chalcedon erscheinen die Krystalle stets matt. Ich vermuthe, dafs sie Herschelit sind, der auch unter ähnlichen Verhältnissen zu Aci di Castello am Aetna vorkommt.

6. *Chabasit.* Seltner findet sich der Chabasit in dem weniger zersetzten Basalt, am häufigsten in den Blasenräumen des ganz bröcklichen, in welchem der Phillipsit schon theilweise zersetzt ist. Die Krystalle sind wasserhell und stets sehr klein. *Regelmäfsige* Durchwachsungen zweier Individuen habe ich nicht bemerken können.

Der Chabasit scheint das Mineral zu seyn, welches bei der Umwandlung, die der Phillipsit erleidet, stets gebildet wird, zugleich neben Chalcedon und Bol.

Ich besitze eine Stufe von Annerode, welche alle Zersetzungsproducte sehr schön zeigt.

In den Blasenräumen derselben haben sich über dem zum

Theil in Bol umgewandelten Phillipsit kleine Stalaktiten von Chalcedon gebildet, auf welchen sich wasserhelle Krystalle von Chabasit abgesetzt haben.

Nimmt man an, dafs die für den Phillipsit gewöhnlich angenommene Formel richtig sey, so ist die Zersetzung sehr einfach, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

$$\begin{array}{llll} 2 \text{ Atome} & \text{Chabasit} & = & \dot{R}_6\,\dddot{Si}_4 + \dddot{Al}_6\,\dddot{Si}_{12} \\ 1 \quad » & \text{Bol} & = & \dddot{Al}_2\,\dddot{Si}_3 \\ 1 \quad » & \text{Chalcedon} & = & \dddot{Si} \\ \hline 2 \quad » & \text{Phillipsit} & = & \dot{R}_6\,\dddot{Si}_4 + \dddot{Al}_8\,\dddot{Si}_{16} \\ & & = & 2\,(\dot{R}_3\,\dddot{Si}_2 + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2). \end{array}$$

4. *Eisenmulm von der Grube „Alte Birke" bei Siegen.*

In der Nähe von Siegen durchbricht der Basalt einen Eisenspathgang und verwandelt den Eisenspath theilweise in Magneteisen, welches auf der Grube »Alte Birke« als Eisenmulm vorkommt und abgebaut wird. Hr. Schnabel hat vor einiger Zeit den dort vorkommenden Eisenspath untersucht und einen bedeutenden Manganoxydulgehalt gefunden. Diefs sowohl, als auch die Untersuchung von Glasson über die Zersetzung des Eisenspaths in höherer Temperatur veranlafsten mich, den Eisenmulm zu untersuchen.

Der Eisenmulm bildet eine schwarze, sehr stark schmutzende pulverige Masse, welche stark vom Magnet gezogen wird. Die Bestimmung des spec. Gewichts gab eine sicher zu kleine Zahl, nämlich 3,76. Das Eisenoxydul wurde bei der Analyse mit der gröfsten Vorsicht mit Goldchloridnatrium bestimmt. Das Manganoxydul trennte ich bei der Analyse I. durch essigsaures Natron, bei den Analysen II. und III. durch kohlensaure Baryterde vom Eisenoxyd. Das Mangan oxydirte ich durch Brom zu Hyperoxydhydrat und bestimmte es auf die gewöhnliche Art als Manganoxyduloxyd.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate :

I. 0,745 Grm. gaben: 0,010 Grm. Glimmer, Quarz etc., 0,610 Grm. Eisenoxyd, 0,137 Grm. Manganoxyduloxyd, Spur Kupferoxyd.

II. 1,2861 Grm. Substanz lieferten : 0,0202 Grm. Sand, Glimmer etc., 0,1598 Grm. Gold, 0,2436 Grm. Manganoxyduloxyd.

III. 1,2329 Grm. Eisenmulm gaben: 0,0288 Grm. Glimmer etc., 0,1582 Grm. Gold, 1,0028 Grm. Eisenoxyd, 0,2188 Grm. Manganoxyduloxyd, 0,0012 Grm. Kupferoxyd. Spuren von Kobalt, Kohlensäure und Wasser.

Hieraus berechnet, ist die procentische Zusammensetzung des Eisenmulms :

	I.	II.	III.	enthält	Sauerstoff	I.	II.	III.	
$\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	66,71	»	65,68	»	»	20,01	»	19,70	
$\dot{\mathrm{Fe}}$	»	13,65	14,09	»	»	»	3,03	3,13	
$\dot{\mathrm{Mn}}$	17,11	17,62	16,25	»	»	3,85	3,96	3,65	6,80
$\dot{\mathrm{Co}}$			Spur	»	»	»	»	»	
$\dot{\mathrm{Cu}}$	Spur	Spur	0,09	»	»	»	»	0,02	
$\ddot{\mathrm{C}}$			Spur						
$\dot{\overline{\mathrm{H}}}$			Spur						
Sand etc.	1,34	1,57	2,34.						

Die Formel für den Eisenmulm ist demnach wie die eines Magneteisens, bei welchem etwa die Hälfte des Eisenoxyduls durch das isomorphe Manganoxydul vertreten ist, nämlich :

$$\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Mn}}\\ \dot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\} \dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}.$$

5. *Speiskobalt von Riechelsdorf.*

Sartorius hat eine Abänderung des Speiskobalts von Riechelsdorf unter meiner Leitung untersucht.

Derselbe kommt in fast zollgrofsen Krystallen, welche eine Combination des Würfels und Octaëders mit untergeordneten Flächen des Rautendodekaëders sind, vor.

Die Trennung des Kobalts von Nickel wurde nach der neuen Methode von Liebig ausgeführt, das Kobaltidcyankalium aber mit Schwefelsäure zersetzt, aus dem schwefelsauren Kobaltoxydul das Kobalt mit Kali niedergeschlagen und als Kobaltoxyduloxyd gewogen.

Das Arsenik wurde nach dem Auflösen des Speiskobalts in Königswasser, und Verjagen der überschüssigen Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure, mit saurem schwefligsaurem Natron bis zur Ueberführung der Arseniksäure in arsenige Säure behandelt, und nach Vertreibung der überschüssigen schwefligen Säure durch Chlorwasserstoffsäure als arseniges Sulfid niedergeschlagen und daraus die Menge desselben berechnet.

Die Analyse gab folgende Resultate :

1,201 Grm. gab: 0,0820 Grm. schwefelsauren Baryt, 1,4485 Grm. arseniges Sulfid, 0,0385 Grm. Eisenoxyd, 0,2146 Grm. Nickeloxydul, 0,1451 Grm. Kobaltoxyduloxyd, Spur Kupferoxyd.

Die procentische Zusammensetzung hieraus berechnet ist :

Schwefel	0,94	pC.
Arsenik	73,53	»
Eisen	2,24	»
Nickel	14,06	»
Kobalt	9,17	»
Kupfer	Spur	»
	99,94	»

Nimmt man an, dafs der Schwefel mit einem Theil des Eisens als Schwefeleisen verbunden ist, und zieht demgemäfs 1,76 pC. Schwefelkies von der Analyse ab, so bleibt :

Arsenik	73,53	pC.
Eisen	1,42	»
Nickel	14,06	»
Kobalt	9,17	»

Diese Bestandtheile stehen in folgendem Verhältnifs :

As : Fe : Ni : Co = 0,98 : 0,05 : 0,48 : 0,31, oder Arsenik

zur Summe der isomorphen Bestandtheile wie : 0,98 : 0,84, oder nahe wie : 1 : 1, oder : R As.

Interessant ist der sehr hohe Nickelgehalt dieses Speiskobalts, der ihn zwischen den Speiskobalt und das Weifsnickelerz stellt.

Kobalt und Nickel waren nach der Trennung vollkommen rein.

6. *Uranit aus dem Siebengebirge.*

Als Notiz will ich hier noch die sehr interessante Beobachtung mittheilen, dafs der Uranit im Siebengebirge vorkommt, und sich in den Hornsteinen des Trachyts, welche zuweilen Holztextur zeigen, ohne Holzsteine zu seyn, als grofse Seltenheit in kleinen citrongelben quadratischen Blättchen findet. Ich hatte gerade genug Substanz, um die charakteristischen Reactionen auf Uranoxyd zu machen.

Ueber einige isomorphe Doppelsalze des Chlorammoniums mit Chlormetallen aus der Magnesiumreihe.

von *Oswald Hautz* aus Leipzig.

Löst man Bittererde in Salzsäure und setzt dann der mit Wasser verdünnten Lösung Ammoniak im Ueberschufs zu, so bildet sich, unter Abscheidung des von Berzelius untersuchten schleimigen weifsen Niederschlags (siehe Gmelins Handbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. II. S. 238), Chlormagnesium-Chlorammonium, das mit zwölf Aequivalenten Wasser krystallisirt, und zwar auf je zwei Aequivalente Chlormagnesium ein Aequivalent Chlorammonium erhält.

Auf die von Fourcroy (Gmelin Bd. II. S. 244) angegebene Methode gelangte ich, trotz aller Mühe und vieler Versuche, zu keiner constanten Verbindung; es krystallisirte stets Salmiak mit unbestimmten Mengen Chlormagnesium heraus. Die Analyse verschiedener, nach der Fourcroy'schen Methode dargestellten Salze gab :

bei der einen Krystallisation 2,23 pC. MgO,
bei einer andern 1,88 pC. MgO.

Ein dritter Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes, der, wie die beiden angeführten, stets auf die Weise gemacht worden war, dafs gleiche Mengen Salzsäure, von gleicher Concentration, einestheils mit Bittererde, anderntheils mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt wurden, gab zwar, zur Trockne im Wasserbade abgedampft, 19,87 pC. MgO, den 47,091 MgCl entsprechen, beim Umkrystallisiren der Salzmasse aber schied sich wieder Salmiak mit 2,5 pC. MgO aus.

Da auf diese Weise keine constante Verbindung zu erzielen war, versuchte ich die, Eingangs erwähnte, von Pfaff angegebene Methode zur Darstellung des Doppelsalzes (s. Gmelin Bd. II. S. 244), wo das erwähnte Salz, in grofsen durchsichtigen farblosen Prismen, dem ein und einaxigen System gehörig, erhalten wurde.

Die Ergebnisse der Analyse dieses Salzes sind folgende :

1) 1,236 Grm. des Salzes verlor beim Erhitzen auf 100° 0,135 Wasser, welches, auf 100 Theile berechnet, 10,9 pC. beträgt.

2) Beim weitern Erhitzen bis auf 135° verlor dieselbe Menge des Doppelsalzes noch 0,385 Wasser, auf 100 berechnet entspricht es 34,9 pC.

Der Gesammtverlust des Wassers war :

$0,135 + 0,385 = 0,520$ Grm. oder 42,04 pC.

3) 0,531 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gab 1,03 AgCl,

welchem 0,255 Cl, und auf 100 Theile berechnet, 47,65 pC. Cl entsprechen.

4) 0,623 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gab 1,202 AgCl, was gleich 0,297 Cl oder 47,67 pC. Cl ist.

5) 0,384 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gab 0,1895 PO_5, 2 MgO, dem 0,0425 Mg und auf 100 Theile berechnet 11,04 pC. Mg entsprechen.

6) 0,348 Grm. lufttrocknes Salz gab 0,270 NH_4 Cl, Pt Cl_2, dem 0,020 NH_4 entspricht, auf 100 Theile gleich 7,40 pC., und auf das bei 100° getrocknete Salz berechnet 8,43 pC. NH_4.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ist demnach :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
NH_4	18,0	8,17	8,43	»
2 Mg	24,0	10,89	11,04	»
3 Cl	106,2	48,22	47,65	47,67
8 HO	72,0	32,72	34,96	»
NH_4Cl, 2 Mg Cl, 8 HO	220,2	100,00.		

Darnach hat das lufttrockne Salz, das bei 100° 10,9 pC. Wasser oder 4 Aequivalente Wasser verliert, folgende Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden	aus den Analysen berechnet
NH_4	18,0	7,04	7,40	»
2 Mg	24,0	9,37	»	10,06
3 Cl	206,2	41,46	»	41,94
12 HO	108,0	42,13	42,04	»
NH_4 Cl, 2 Mg Cl, 12 HO	256,2	100,00.		

Diese Formel : NH_4 Cl, 2 Mg Cl, 12 HO entspricht dem Chlormagnesium - Chlorkalium - Salze, das Marcet beim behutsamen Abdampfen der Mutterlauge des Seewassers, und Liebig aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen in der Winterkälte erhielt (s. Gmelin. II. Bd. S. 246). Diefs hat die Formel: K Cl, 2 Mg Cl, 12 HO.

Chlormagnesium-Chlorammonium zerfliefst in feuchter Luft und bedarf daher auch nur sehr wenig Wasser zu seiner Lösung.

Chlornickel-Chlorammonium.

Sättigt man zwei Gewichtstheile Salzsäure mit Nickeloxydul und einen Gewichtstheil derselben Säure von derselben Concentration mit Aetzammoniakflüssigkeit, so erhält man, wenn man die vereinigten Fluida durch langsames Verdunsten concentrirt und sie mehrere Tage in trockner Luft sich selbst überläfst, prächtige grofse, grüne Krystalle von gleicher Zusammensetzung wie das Magnesiumsalz und ebenfalls in Prismen des ein und einaxigen Systems krystallisirt.

Auf die von Tupputi angegebene Weise (Gmelin Bd. III. S. 359) erhielt man zwar auch Krystalle in Form von sternförmigen Zwillingen, die aus einer Anhäufung von Tetraëdern zusammengesetzt waren, die Analyse derselben zeigte aber je nach dem heller oder dunkler gelb Gefärbtseyn der Sterne variable kleine Mengen von Chlornickel, die auch beim Umkrystallisiren sich änderten, je nachdem die Lauge, aus denen sie sich absetzten, concentrirter war oder nicht.

Chlornickel-Chlorammonium ist ebenfalls sehr leicht im Wasser löslich und zerfliefst schon in feuchter Luft.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

1) 0,449 Grm. Salz verlor nach und nach auf 135° erhitzt 0,170 Wasser, auf 100 Theile berechnet, gleich 37,86 pC. Wasser.

2) 0,752 Grm. Salz gab 1,107 AgCl, dem 0,274 Cl oder in 100 Theilen 36,4346 pC. Cl entsprechen.

3) 0,773 Grm. Salz gab 0,1975 NiO gleich 0,155 Ni oder 20,05 pC. Ni.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

$$NH_4\,Cl,\ 2\,Ni\,Cl,\ 12\,HO;$$

denn:

		berechnet	gefunden
NH_4	18,0	6,17	»
2 Ni	59,2	20,31	20,05
3 Cl	106,2	36,44	36,44
12 HO	108,0	37,08	37,86
$NH_4Cl, 2NiCl, 12HO$	291,4	100,00.	

In diesem Salze sind also die zwei Aequivalente Mg durch Ni vertreten.

Chlorkobalt-Chlorammonium.

Dieses schöne rubinrothe Salz, welches in Combinationen des zwei- und eingliedrigen Systems, und zwar gewöhnlich in der Combination:

$$\infty P \infty . \infty P . + \overline{P} \infty . - \overline{P} \infty$$

krystallisirt, erhielt ich auf gleiche Weise, durch Zusammenschütten der Lösungen von Kobaltoxydul in zwei Theilen Salzsäure und Ammoniak in einem Theil derselben Säure. Es hält sehr schwer, in Besitz dieses Salzes zu kommen, dafs stets mit Salmiakkrystallen verunreinigt sich absetzt; und nur durch mechanisches Trennen derselben und Umkrystallisiren war ich im Stande, dieses prachtvolle Salz rein zu bekommen.

Es löst sich ebenfalls sehr leicht im Wasser und zerfliefst in feuchter Luft.

Die Analyse desselben zeigte folgende Resultate:

1) 0,438 Grm. Salz verlor beim Erhitzen auf 100° 0,042 Grm. HO, bei fortgesetztem Erhitzen bis zu 135° noch 0,127 HO, also zusammen 0,169 HO, gleich 38,5 pC.

2) 0,438 Grm. Salz gab durch Reduction des gefällten Oxyds mit Wasserstoff 0,089 Co, gleich 20,31 pC. Co.

3) 0,318 Grm. Salz gab 0,467 Ag Cl, gleich 0,115 Cl oder 36,16 pC. Cl.

4) 0,4 Grm. Salz 0,352 $NH_4Cl, PtCl_2$, gleich 0,026 NH_4 oder 6,5 pC. NH_4.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$NH_4 Cl, 2 Co Cl, 12 HO;$$

denn:

		berechnet	gefunden
NH_4	18	6,18	6,50
2 Co	59	20,26	20,31
3 Cl	106,2	36,46	36,16
12 HO	108	37,10	38,50
$NH_4 Cl, 2 Co Cl, 12 HO$	291,2	100,00.	

Diese drei Doppelsalze:

$$NH_4 Cl, 2 Co Cl, 12 HO$$
$$NH_4 Cl, 2 Ni Cl, 12 HO$$
$$NH_4 Cl, 2 Mg Cl, 12 HO$$

sind bei gleichem Wassergehalte und gleicher Zusammensetzung in so weit verschieden, als das Kobaltsalz in anderer Krystallform als Magnesium- und Nickelsalz auftritt, die aber mit gleich zu beschreibenden Salzen dieselbe ist.

Bei meinen Versuchen, mir noch einige Salze der Magnesiumreihe von gleicher Zusammensetzung darzustellen, erhielt ich noch drei Salze, die, mit Ausnahme das Wassergehaltes, mit den eben beschriebenen gleiche Zusammensetzung haben, indem sie in einem Aequivalent Salz nur vier Aequivalente Wasser enthalten, eine vom Magnesium- und Nickelsalz abweichende Krystallform haben, Combinationen des zwei- und eingliedrigen Systems, und zwar:

$$\infty P . (\infty P \infty) . + \check{P} \infty . - \bar{P} \infty$$

bei 100° drei Aequivalente Wasser verlieren und durch Umkrystallisiren stets in gleicher Form wieder auftreten.

Chlormangan - Chlorammonium.

Mischt man, ganz auf die früher angegebene Weise, die Lösungen von einem Mischungsgewicht Salmiak und zwei Mi-

schungsgewichten Manganchlorür, durch Lösen von kohlensaurem Manganoxydul in Salzsäure erhalten, und läfst hieraus das Doppelsalz krystallisiren, so bekommt man ein blafsrothes; in anderthalb Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösliches Salz, welches genau die angegebene Krystallform besitzt, und zusammengesetzt ist :

$$NH_4 Cl, 2 Mn Cl, 4 HO.$$

Trocknet man diefs Salz bei 100°, so verliert es, wie schon gesagt, drei Aequivalente Wasser.

Die Analyse desselben zeigte folgende Resultate

1) 1,277 Grm. Salz verlor bei 100° 0,177 Grm. Wasser, gleich 13,9 pC. HO.

2) Das jetzt 1,100 Grm. wiegende Salz bis 135° erhitzt verlor noch 0,045 Grm. Wasser, auf 100 Theile berechnet 4,09 pC. HO, im Ganzen aber 17,4 pC.

3) 0,624 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gab 0,245 MnO, $Mn_2 O_3$, gleich 0,179 Mn oder 28,69 pC. Mn.

4) 1,014 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gab 2,275 Ag Cl, dem entspricht 0,563 Grm. Cl oder in 100 Theilen Salz 55,52 pC. Cl.

5) 1,015 Grm. des lufttrocknen Salzes gab 1,091 NH_4 Cl, Pt Cl_2, welche 0,083 NH_4 enthalten, gleich 8,2 pC. NH_4.

Stellt man die Resultate dieser Analysen neben die Resultate der Berechnurg, so findet man in dem bei 100° getrockneten Salze :

		berechnet	gefunden
NH_4	18	9,84	„
2 Mn	56	29,54	28,69
3 Cl	106,2	55,76	55,52
HO	9	4,86	4,09
NH_4 Cl, 2 Mn Cl, HO	189,2	100,00.	

Die Formel des lufttrocknen Salzes ist demnach, wie man aus der Wasserbestimmmung sehen kann :

		berechnet	gefunden
	NH_4 18	8,32	8,20
	2 Mn 56	25,90	„
	3 Cl 106,2	49,12	„
	4 HO 36	16,66	17,4
NH_4Cl, 2 Mn Cl, 4 HO	216,2	100,00.	

Eine Analyse und Formel dieses Salzes habe ich noch nirgends gefunden.

Chlorzink – Chlorammonium.

Ein dem eben beschriebenen Mangandoppelsalze ganz analoges farbloses Zinksalz erhielt ich aus einer Mischung von einem Theile Salmiak mit zwei Theilen Zinkchlorür in derselben Combination krystallisirt und nur durch seine viel gröfsere Löslichkeit, indem es fast zerfliefslich ist, vom Mangansalze verschieden.

Die Analyse dieses Salzes zeigte folgende Resultate :

1) 1,045 Grm. Salz verlor bis 135° erhitzt 0,170 Grm. Wasser, in 100 Theilen gleich 16,26 pC. HO.

2) 0,8675 Grm. Salz gab 1,624 AgCl, in welchem 0,402 Cl oder 46,46 pC. Cl enthalten sind.

3) 0,788 Grm. Salz gab 0,286 ZnO, gleich 0,220 Zn oder 29,05 pC. Zn.

4) 0,866 Grm. Salz gab 0,905 NH_4 Cl Pt Cl_2, gleich 0,690 NH_4 oder 8,0 pC. NH_4.

Diese Resultate führen zu der Formel :

NH_4 Cl, 2 Zn Cl, 4 HO;

denn :

			berechnet	gefunden
	NH_4	18	7,95	8,00
	2 Zn	66	29,17	29,05
	3 Cl	106,2	46,95	46,46
	4 HO	36	15,93	16,26
NH_4Cl, 2 ZnCl, 4 HO		226,2	100,00.	

Chlorkupfer – Chlorammonium.

Ein drittes, den beiden letzten in der Zusammensetzung wie in der Krystallform ganz gleiches Doppelsalz ist das entsprechende Kupfersalz, obwohl man eigentlich Kupfer nicht zu der Magnesiumreihe zählt.

Auch dieses Doppelsalz war dargestellt worden durch Sättigen von einem Theil Salzsäure mit Ammoniak und von zwei Theilen derselben Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd; es entstand leicht in schönen blaugrünen Krystallen, die sich in zwei Theilen Wasser lösen.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate :

1) 0,893 Grm. des lufttrocknen Salzes gab, nach und nach bis auf 135° erhitzt, 0,147 Grm. Verlust an Wasser, in 100 Theilen berechnet 16,46 pC. HO.

2) 0,706 Grm. Salz gab 0,245 CuO, welches 0,196 Cu gleich 27,79 pC. Cu enthält.

3) 0,652 Grm. Salz, 1,251 Grm. Ag Cl, in welchem 0,309 Cl enthalten sind, auf 100 Theile berechnet 47,39 pC. Cl.

4) 0,742 Grm. Salz gab 0,790 NH_4 Cl, Pt Cl_2, was 0,060 NH_4 oder 8,08 pC. NH_4 entspricht.

Aus den Resultaten dieser Analysen zeigt sich nun die Zusammensetzung des Kupferdoppelsalzes :

$$NH_4\,Cl,\ 2\ Cu\,Cl,\ 4\ HO;$$

denn :

		berechnet	gefunden
NH_4	18	8.05	8,08
2 Cu	63,4	28,30	27,79
3 Cl	106,2	47,49	47,39
4 HO	36	16,16	16,46
NH_4 Cl, 2 Cu Cl, 4 HO	223,6	100,00.	

Eine constante Chromverbindung darzustellen, war ich bis jetzt trotz aller Mühe nicht im Stande, ich habe sie aber noch nicht aufgegeben, vielleicht gelingt es mir noch.

Ebenso scheiterte die Darstellung eines Eisensalzes an der sehr leichten Zersetzbarkeit desselben, indem sich die, in einer Wasserstoffatmosphäre bildende Salzmasse, augenblicklich mit einem gelben Ueberzug bedeckte, sobald sie nur mit der Luft in Berührung kam, und sehr bald, sogar in verschlossenen Gläsern, sich in ein dunkelgelbes Pulver verwandelte.

Sonach sind zwei Reihen von Salzen, die auf ein Aequivalent Chlorammonium zwei Aequivalente Chlormetall enthalten, darzustellen möglich, die sich nur durch den Wassergehalt unterscheiden. Das Magnesiumsalz mit vier Aequivalenten Wasser darzustellen, war mir aber bis jetzt ebenso unmöglich, als ein Mangan- oder Zinkdoppelsalz mit zwölf Aequivalenten Wasser. Vielleicht gelingt es noch.

Ebenso ist es gewifs nicht unmöglich, Salze zu bekommen, die auf dieselbe Zusammensetzung acht Aequivalente Wasser haben.

Die Löslichkeit meiner Salze bestimmte ich auf die Art, dafs ich aus einer gewogenen Menge der gesättigten Lösung eines Salzes das Chlor als Chlorsilber ausfällte und darnach die gelöste Menge Salz aus dem Chlor berechnete.

Einfach Chlorzink - Chlorammonium.

Bei der versuchten Darstellung des zu meiner Salzreihe gehörigen Doppelsalzes, wobei ich zwei Aequivalente Salzsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, dann ein Aequivalent Salzsäure hinzugefügt, und endlich diese Lösung mit Ammoniak neutralisirt hatte, um vielleicht auf diesem Wege ein, zu den früher beschriebenen gehöriges, Zinkdoppelsalz mit zwölf Aequivalenten Wasser zu erhalten, bekam ich ein Salz, welches in schönen

grofsen glänzenden Blättern krystallisirt, sich in einem halben Theile Wasser löst und zusammengesetzt ist :

$$NH_4\,Cl,\ Zn\,Cl,\ HO.$$

Die Resultate der Analyse sind :

1) 0,905 Grm. Salz verlor beim allmähligen Erhitzen bis auf 135°, 0,067 Wasser, gleich 7,4 pC. HO.

2) 0,974 Grm. Salz gab 0,305 ZnO, welches 0,245 Zn oder 25,16 pC. Zn enthält.

3) 0,588 Grm. Salz gab 1,285 Ag Cl, in dem 0,318 Cl oder 54,09 pC. Cl enthalten sind.

Hieraus ergiebt sich folgende Formel :

		berechnet	gefunden
NH_4	18	13,76	»
Zn	33	25,23	25,16
2 Cl	70,8	54,13	54,90
HO	9	6,88	7,40
NH_4 Cl, Zn Cl, HO	130,8	100,00.	

Diese Arbeiten unternahm ich im Laboratorium des Herrn Prof. Liebig zu Giefsen und hatte mich stets des gütigen Raths meines Lehrers zu erfreuen.

Ueber die festen, flüchtigen, fetten Säuren des Cocosnufsöles;

von *Arthur Görgey* aus Toporez in Ungarn.

Fehling's Arbeit über das Cocosnufsöl, worin er die Gegenwart der Capron- und Caprylsäure nachgewiesen, regt die Frage an, ob denn dieses Fett nicht auch die von Lerch in der Kuhbutter entdeckte Caprinsäure enthalte.

Die Beantwortung dieser Frage war der ursprüngliche Zweck meiner Arbeit : die übrigen im Laufe derselben gemachten

Erfahrungen scheinen mir jedoch mindestens ebenso interessant als jene, dafs wirklich Caprinsäure auch im Cocosnufsöle vorkomme.

Das rohe Material zu nachfolgenden Versuchen lieferte mir Herr Kaufmann Müller in Prag. Es ist schwach gelblichweifs, von eigenthümlichem Geruch — nach Fehling von der Capronsäure herrührend — und schmalzartiger Consistenz. Sein Schmelzpunct liegt zwischen 14 und 15° C. Blaues Lackmuspapier wird davon geröthet. Ich schrieb diese saure Reaction einer Verunreinigung mit irgend einem mechanisch beigemengten, durch Wasser auswaschbaren sauren Körper zu; allein selbst nach oftmaligem Digeriren, sowohl mit kaltem als heifsem Wasser, behielt das Oel seine saure Reaction.

Die Verseifung des Oeles bewirkte ich leicht mit schwacher Kalilauge durch anhaltendes rasches Kochen in einer Kupferblase, ohne das verdampfte Wasser zu ersetzen. Man unterhält das Sieden, bis eine Probe des vollkommen klaren Seifenleimes sich in heifsem Wasser ohne Ausscheidung von Fettkügelchen auflöst.

Nach dem Erkalten des Seifenleimes zerlegte ich denselben gleich in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure, setzte den Helm auf, lutirte und destillirte so rasch als möglich, indem ich das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzte.

Das Destillat ist anfangs gleichmäfsig milchig getrübt; später erscheint es als eine wasserklare Flüssigkeit, welche nebenbei ein trübes Fett mitführt.

Sobald diese Aenderung des Destillates eintrat, beendete ich die Operation.

Ich hatte nun die fetten Säuren des Cocosnufsöles in zwei Hauptgruppen abgetheilt :

a) das Destillat : es enthielt die Hauptmasse der Säuren von niedererm Atomgewicht;

b) der Rückstand, bestehend aus der Hauptmasse der höher zusammengesetzten Säuren.

Man glaube aber ja nicht, durch diese Operation die Trennung bis zu irgend einem bestimmten Gliede der Reihe der fetten Säuren quantitativ bewirken zu können; — sondern sey damit zufrieden, dafs man, wird die obige Destillation zur rechten Zeit unterbrochen — im Destillate wenigstens noch keine Palmitinsäure (32 CH, O_4) und im Rückstande mindestens keine Capronsäure (12 CH, O_4) mehr habe.

Das saure Destillat neutralisirte ich mit Aetzkalilauge, verdampfte das Wasser bis zur Bildung des Seifenleimes und salzte mit Kochsalzlösung aus. Durch Wiederauflösen in verdünnter Aetzkalilauge und nochmaliges Aussalzen reinigte ich die so erhaltene Seife und zerlegte sie dann wieder durch Schwefelsäure; denn ich hatte ja durch diese Operationen nur die Concentration der in der grofsen Menge des abdestillirten Wassers theils aufgelösten, theils nur suspendirten Säuren zur Absicht.

Die zugesetzte Schwefelsäure schied aus der Seife ein Gemenge von bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssigen, theils schmierigen fetten Säuren ab, während das schwefelsaure Wasser unter der Fettschichte auch noch eine Quantität fetter Säuren vom niedersten Atome aufgelöst enthielt; denn als ich diefs Wasser, nachdem die Fettschichte davon getrennt war, destillirte, erhielt ich ein wasserhelles saures Destillat, welches mit Barytwasser keinen Niederschlag, wohl aber ein leichtlösliches Barytsalz gab. Ich hielt diefs Salz für buttersauren Baryt. — Der Versuch, diefs nachzuweisen, verunglückte leider, und einzig und allein auf den Geruch des sauren Destillates nach Buttersäure darf ich die Behauptung nicht gründen, dafs im Cocosnufsöle unläugbar auch Buttersäure enthalten sey: denn ich habe im Laufe meiner Versuche die Erfahrung gemacht, dafs die nachbarlichen Glieder der fetten Reihe einander nicht nur in den chemischen, sondern auch in den physikalischen Eigenschaften viel zu nahe stehen, um z. B. mit Bestimmtheit von einem auffallend charakteristischen Geruche irgend einer flüch-

tigen fetten Säure sprechen zu können. Die ihrem Atome nach einander zunächstgelegenen fetten Säuren riechen wohl mehr oder minder stark sauer oder nach Schweifs oder stechend oder endlich nach der Ausdünstung eines Bockes, aber immer einander so ähnlich, dafs es unmöglich ist, aus einem Gemenge die Gegenwart eines einzelnen Gliedes der fetten Reihe mit Bestimmtheit herauszuriechen. Ich wenigstens konnte z. B. die Caprinsäure weder einerseits von der Pichurimtalgsäure, noch andererseits von der Caprylsäure durch den Geruch allein bestimmt unterscheiden : und diefs sind nicht einmal unmittelbar nachbarliche Glieder, denn zwischen ihnen liegen ja noch die Pelargonsäure 18 (CH) O_4 und die Cocinsäure 22 (CH) O_4 St. Êvre's.

Die bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssigen, theils schmierigen fetten Säuren, welche ich durch Zerlegung der bereits gereinigten Seife, wie oben gesagt, erhielt, filtrirte ich bei gewöhnlicher Temperatur und forschte in dem auf dem Filter gebliebenen salbenartigen Theile nach der Caprinsäure. Die Hauptmasse derselben mufste — war sie wirklich im Cocosnufsöle vorhanden — in dieser Portion des Säuregemenges enthalten seyn, weil schon Lerch sie unter dem schmierigen Gemenge der Säuren der Butter fand.

Zur Isolirung der einzelnen Säuren wendete ich mehrere Trennungsmethoden an :

1) Erhielt ich das Säuregemenge längere Zeit bei der Temperatur, welche dem Schmelzpuncte der Capronsäure entspricht und trennte das Flüssige von dem schmierig Gebliebenen durch Abgiefsen und Filtriren.

Es bedarf wohl für diejenigen, welche die Gruppe der Fette kennen, kaum der Erwähnung, dafs diese Methode zu gar keinem Resultate führt, weil, wie schon Gottlieb in seiner Arbeit über die Oelsäure nachgewiesen, die Schmelzpuncte der

Säuregemenge in einem noch unerforschten Verhältnisse zu den Schmelzpuncten der einzelnen Säuren stehen.

2) Destillirte ich das Säuregemenge fractionirt bei den verschiedenen den einzelnen Säuren entsprechenden Kochpuncten, und zwar im luftleeren Raume.

So grofs die Hoffnungen waren, welche ich in diese Methode setzte; so klein blieben die Erfolge. — Man erhält aus Gemengen immer nur wieder Gemenge. Zum Beweise dessen genügt die einzige Angabe, dafs ich in dem beim Kochpuncte der Buttersäure (8 CH, O_4) erhaltenen Destillate auch Pichurimtalgsäure (24 CH, O_4) nachwies.

3) Versuchte ich die Säuren durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen.

Diese Methode ist leider die einzige bisher bekannte, welche uns zu Gebote steht, um aus einem Gemenge von fetten Säuren die des höchsten Atomes theilweise abzuscheiden. Ich sage »leider«, weil die Resultate, welche sie liefert, noch lange keine unbezweifelbaren sind, wie ich unten zeigen werde. Es sind ja aber auch die Löslichkeiten der einzelnen fetten Säuren in Alkohol zu wenig von einander verschieden, um von der Anwendung dieser Methode bei der Analyse der salbenartigen Fette je mehr als mittelmäfsige Resultate erwarten zu können.

4) Benutzte ich zur Trennung der einzelnen Säuren von einander die bedeutend gröfseren Löslichkeitsdifferenzen ihrer Barytsalze in Wasser und Alkohol und verdanke hauptsächlich dieser Methode Ergebnisse der im Folgenden zu beschreibenden Versuche. — Aber sie erfordert sehr viel Ausdauer und mufs, will man, so viel möglich, Zeit ersparen, mit den vorhergehend erwähnten 3 Methoden in gelegentliche Verbindung gebracht werden.

Die Darstellung der Barytsalze durch Sättigen der Säuren mit Barytwasser ist recht gut, wenn man die Säuren von der Caprylsäure (16 CH, O_4) abwärts sucht; für die höheren Säuren

aber fand ich diese Methode unbequem und zeitraubend und ziehe es vor, die Ammoniaksalze der fetten Säuren mit Chlorbarium zu zerlegen.

Man setzt nämlich zu der warmen Auflösung der Ammoniaksalze so lange Chlorbariumlösung zu, als noch ein weifser käsiger Niederschlag entsteht, kolirt, kocht den Niederschlag sogleich mit viel Wasser beiläufig eine halbe Stunde, filtrirt in ein Becherglas und läfst erkalten. Trübt sich die Flüssigkeit schon während des Abfliefsens vom Trichter und bilden sich nach und nach schneeweifse, zarte, sehr voluminöse Flocken, welche theils in der Flüssigkeit schweben, theils an den Wänden des Becherglases lose haften; so kann man hieraus mit Sicherheit auf die Gegenwart der *Pichurimtalgsäure* in dem zu untersuchenden Gemenge von fetten Säuren schliefsen; trübt sich aber die klar filtrirte, kochendheifse Lösung nicht schon während des Filtrirens, sondern erst nachdem sie bereits etwas mehr abgekühlt ist, und entsteht anstatt der erwähnten Flocken ein Niederschlag, welcher sich als ein feines weifses Pulver langsam absetzt; so ist diefs ein untrüglicher Beweis für die Gegenwart der *Caprinsäure* in dem zu untersuchenden Gemenge von fetten Säuren.

Es können aber auch beide eben genannte Säuren darin enthalten seyn, und dann erkennt man diefs daran, dafs die Lösung während des Abkühlens so zu sagen zweimal krystallisirt, d. h. es krystallisirt zuerst der Pichurimtalgsäure-Baryt in den erwähnten zarten voluminösen Flocken, und die noch heifse Flüssigkeit, in welcher sie schweben, erscheint klar; bald aber trübt sie sich wieder, denn bei zunehmender Abkühlung vermag sie selbst den leichter löslichen Caprinsäure-Baryt nicht mehr aufgelöst zu erhalten und derselbe fällt als der zuletzt beschriebene, feine weifse pulverige Niederschlag heraus und senkt sich langsam zu Boden.

Diese eben beschriebenen Reactionen auf die Gegenwart

der Caprin- und Pichurimtalgsäure habe ich sehr oft durch die quantitative Analyse controlirt und sie jedesmal bestätigt gefunden.

Enthält das salbenartige Säuregemenge auch Caprylsäure; so erkennt man diefs daran, — wenn man die, von dem durch Chlorbariumlösung in der Auflösung der gesammten Ammoniakseifen bewirkten Niederschlage, abkolirte Flüssigkeit unter raschem Kochen bedeutend concentrirt und dann erkalten läfst, — dafs nach etwa eingetretener Krystallisation, oder auch ohne dafs eine solche eingetreten wäre, die Flüssigkeit nicht wasserhell, sondern trüb, ähnlich einer verdünnten Ammoniakseifenlösung erscheint. Das caprylsaure Ammoniak wird nämlich nicht mehr so vollkommen durch Chlorbarium zerlegt wie Ammoniaksalze der höheren Säuren und das noch unzerlegte caprylsaure Ammoniak gibt dann der Flüssigkeit jenes trübe Ansehen.

Will man sich von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugen; so setze man Schwefel-, Salz- oder Weinsäure im Ueberschufs hinzu und es werden sich alsbald ölige Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheiden, welche sauer reagiren und mit Baryt ein Salz geben, das alle Eigenschaften des caprylsauren Barytes hat und auch gleiche Bariumoxyd-Procente enthält. Ein bedeutender Theil des in der Gesammtmenge der Ammoniaksalze enthaltenen caprylsauren Ammoniaks wird hingegen durch Chlorbarium dennoch zerlegt, denn aus der Mutterlauge des caprinsauren Barytes, besonders der ersten Abkochung, krystallisirt nach fernerer Concentration ein Salz heraus, theils pulver-, theils sehr zart dendritenförmig mit kleinen spiefsigen Krystallen untermengt, welches die Analyse als ein Gemenge von caprin- und caprylsaurem Baryt erkennt.

Das sind die qualitativen Reactionen auf die Gegenwart der Capryl-, Caprin- und Pichurimtalgsäure in einem Gemenge von mehreren der bisher bekannten flüchtigen fetten Säuren. Sie sind wahr in Bezug auf die Säuren des Cocosnufsöles; sie können aber leicht ihren Werth bei der Untersuchung anderer salben-

artiger Fette verlieren, wenn einmal die ähnlichen Reactionen auf die Säuren 22 CH, O_4 (Cocinsäure von St. Êvre) und 26 CH, O_4 (?) ermittelt seyn werden, weil diese Säuren wahrscheinlich eben so in ihren chemischen Eigenschaften den Uebergang von den nächstniedern zu den nächsthöhern Gliedern der fetten Reihe bilden werden, wie diefs rücksichtlich ihrer Atomzahlen der Fall ist. — Ich verberge mir es auch nicht, dafs obige Reactionen nie allein hinreichen werden, die Gegenwart der Caprin- oder Pichurimtalgsäure ohne Anwendung der quantitativen Analyse unläugbar darzuthun; aber sie werden, glaube ich, wenigstens demjenigen immer von einigem Nutzen seyn, der sich mit der Gruppe der fetten Körper vertraut machen will. Jedenfalls wird man, diese Reactionen genau beachtend, merklich an Zeit ersparen und schon diefs allein ist gerade bei der Arbeit mit Fetten wichtig genug. Die chemisch reine Darstellung der caprin- und pichurimtalgsauren Barytsalze z. B. ist wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser sehr zeitraubend. Man erhält durch die wiederholten häufigen Auskochungen Eimer von Flüssigkeiten, welche filtrirt und wieder verdampft werden müssen. Mir blieb, um doch sobald als möglich zu einem Resultate zu gelangen, nichts anders übrig, als das Krystallisiren der Barytsalze gleichsam fabrikmäfsig zu betreiben. Ich nahm 6 grofse Kolben von 3 Mafs Inhalt, in dreien derselben bereitete ich die Lösungen, in den andern dreien wärmte ich Wasser vor. Sobald das Wasser in einem der 3 Kolben, welche die Barytsalze enthielten, eine halbe Stunde gekocht hatte, filtrirte ich kochendheifs durch Leinwand. Es ist keine Gefahr dabei, dafs von dem unaufgelösten Niederschlage etwas durchginge, weil sich die Barytsalze im kochenden Wasser zu gröfseren und kleineren Klumpen zusammenballen, deren kleinster auch durch die lockerste Leinwand nicht durchgeht. Ich filtrirte stets in die gröfsten Berzelius-Gläser und setzte die Abkochungen jedesmal so lange in Einem fort, bis mein ganzer Vorrath von 10

3mafsigen Berzelius-Gläsern voll war. Dann liefs ich die Lösungen erkalten, filtrirte das erste Becherglas für sich und ebenso auch das letzte ab, trocknete und analysirte die beiden Niederschläge auf ihren Barytgehalt. Enthielten sie beide gleichviel Baryt, und zwar entsprechend irgend einer rationellen Formel, so vereinigte ich die Krystallisationen sämmtlicher Lösungen und vertheilte die filtrirte Flüssigkeit wieder in die zuvor von den noch anhaftenden Barytsalzen gereinigten Bechergläser, in welchen ich die Mutterlauge kochend concentrirte, bis sich an der Oberfläche Salzhäutchen bildeten. — Dann liefs ich erkalten und untersuchte wieder die nunmehr zweite Krystallisation ein und derselben Auskochung auf ihren Barytgehalt. Gewöhnlich enthielt die Mutterlauge des pichurimtalgsauren Barytes, caprinsauren Baryt, die Mutterlauge von diesem aber noch etwas caprylsauren Baryt aufgelöst.

Gaben die Krystallisationen in der Analyse Barytprocente, welche Gemengen von zwei Salzen entsprachen; so mufste ich nochmals umkrystallisiren, bis zur Erreichung der gewünschten Resultate, und endlich ein drittes und viertes Mal zur Constatirung derselben.

Hatte ein Barytsalz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser übereinstimmende Resultate gegeben; so löste ich es in Weingeist auf und untersuchte den Barytgehalt der Krystallisation aus diesem Lösungsmittel. Erst wenn die Resultate der Krystallisation aus Weingeist und der aus Wasser vollkommen dieselben waren, nahm ich das Barytsalz als die Verbindung einer einzigen fetten Säure an.

Bevor ich nun zu der speciellen Beschreibung meiner Versuche übergehe, mufs ich noch eines Umstandes erwähnen, der bisher wohl noch Wenigen so oft aufgefallen seyn dürfte, wie mir während meiner gegenwärtigen Arbeit; obwohl auch schon Chevreul in seinen bekannten »Recherches sur les corps gras« die ganz gleiche Beobachtung, wenngleich in minderem

Mafsstabe machte. — Dieser Umstand ist: dafs die besten Gläser von Wasser, besonders wenn diefs längere Zeit darin kochend erhalten wird, weit bedeutender angegriffen werden, als diefs bei manchen quantitativen Analysen (besonders der Mineralwasser), ja sogar in Lehrbüchern, welche die Anleitung zu derlei Analysen geben, berücksichtigt zu werden scheint.

Man urtheile über die Richtigkeit meiner Angabe aus folgenden Versuchen:

a) Ein Barytsalz, welches ich durch Concentration einer grofsen Quantität Mutterlauge des pichurimtalgsauren Barytes erhielt und Behufs der Atomgewichtsnahme verbrannt hatte, gab einen Rückstand, welcher, mit Salzsäure übergossen, nur wenig brauste, sich kaum zur Hälfte löste und gröfstentheils aus Kieselsäure bestand.

b) Ein anderes Mal erhielt ich gleichfalls durch Concentration einer bedeutenden Quantität Mutterlauge ein Barytsalz, welches beim Verbrennen einen wohlgeschmolzenen Rückstand gab, der von Säuren fast gar nicht mehr angegriffen wurde.

In beiden erwähnten und häufigen ähnlichen Fällen liefs sich die Kieselsäure mit Leichtigkeit mit allen ihren Eigenschaften nachweisen.

Ein solches mit Kieselsäure verunreinigtes Salz mufs von derselben durch Auflösen in starkem Alkohol befreit werden.

Man kann überhaupt die Salze auch allein durch Krystallisation aus Alkohol darstellen, aber die Isolirung derselben gelingt dennoch nie so vollkommen, wie durch Krystallisation aus Wasser, weil die Löslichkeiten dieser Salze in Alkohol einander bedeutend näher stehen, als diefs bei ihren Löslichkeiten in Wasser der Fall ist.

Den im Nachstehenden angeführten Analysen liegen die Atomgewichte aus Marchand's chemischen Tafeln zu Grunde.

Caprinsaurer Baryt.

Derselbe fällt, wie oben erwähnt und wie schon Lerch in seiner Arbeit über die flüchtigen Säuren der Kuhbutter angiebt, aus seiner heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten als ein feines Pulver heraus, welches sich langsam auf dem Boden des Gefäfses absetzt. — Concentrirt man aber seine wässerige Lösung durch anhaltendes Kochen bis zur Bildung eines Krystallhäutchens und läfst selbe dann erkalten; so krystallisirt der caprinsaure Baryt in höchst zarten Dendriten (nicht Flocken), welche sich theils auf dem Boden absetzen, theils an den Wänden des Gefäfses und der Oberfläche der Mutterlauge hängen bleiben. Abfiltrirt und getrocknet bildet er, je nach der ursprünglichen Form, welche er durch die Krystallisation erhalten hat, entweder ein zartes, leichtes, schneeweifses Pulver, oder eine seidenglänzende, lockere, schwerzerreibliche Masse von talkartigem Anfühlen. Er ist geruch-, geschmacklos und theilt mit den Barytsalzen aller fetten Säuren die Eigenschaft, im trocknen Zustande von Wasser nicht benetzt zu werden, wohl aber von Alkohol und Aether. Seine heifse, concentrirte, weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dichten Haufwerk von kleinen feinen Krystallen.

Leider konnte ich seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist wegen Mangel an Zeit nicht mehr ermitteln.

Bei der Untersuchung dieses Salzes beschränkte ich mich allein auf die Barytbestimmung, indem ich es vorzog, den Kohlen- und Wasserstoffgehalt der Säure durch die Analyse des Hydrates und des Silbersalzes zu constatiren.

a) 0,1035 Grm. caprins. Baryt gaben 0,0425 kohlens. Baryt.
b) 0,1175 » » » » 0,0048 » »
c) 0,15 » » » » 0,062 » »
d) 0,148 » » » » 0,0606 » »

Diefs macht in Procenten :

a	b	c	d	Mittel
31,9	31,74	32,11	31,79	31,88.

Die von Lerch für den caprinsauren Baryt aufgestellte Formel (C_{20} H_{10} O_3 + BaO) verlangt 31,98 pC. BaO.

Die Substanz a ward aus Wasser krystallisirt; b und c sind Umkrystallisations-Producte derselben, erst aus Weingeist, dann wieder aus Wasser; und endlich d jene Krystallisation, welche ich durch ferneres Concentriren der Mutterlauge von c erhielt.

Durch diese Versuche scheint mir wenigstens das unläugbar bewiesen, dafs der caprinsaure Baryt wenigstens kein Gemenge von Barytsalzen einer höhern und einer niederern fetten Säure sey.

Caprinsäurehydrat.

Ich erhielt es durch Zerlegung des Barytsalzes mit Weinsäure. Es scheidet sich während des Zerlegungsprocesses, welchen man durch Wärme unterstützen mufs, als eine farblose oder wenigstens sehr schwach gelblich gefärbte ölige Schichte auf der Oberfläche ab. Man trennt sie von der untern Flüssigkeit, befreit sie durch wiederholtes Waschen mit heifsem Wasser von der anhaftenden Weinsäure, und läfst sie dann auf dem Waschwasser erkalten, um sie im erstarrten Zustande bequemer abnehmen zu können.

Im Ansehen unterscheidet sich das Caprinsäurehydrat nicht von den übrigen bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren, wohl aber im Anfühlen, da es schon bei 30° C. schmilzt, folglich die Finger bei längerer Berührung fett macht. Im starren Zustande hat die Caprinsäure einen nur sehr schwachen Bocksgeruch; deutlicher wird dieser, wenn sie geschmolzen ist. In kochend heifsem Wasser löst sie sich merklich auf; scheidet sich aber beim Erkalten in sehr zarten starkglänzenden Krystallflimmerchen so vollständig wieder ab, dafs man die saure Reaction des kalten Wassers, worin sie gelöst war, kaum mehr mit Sicherheit nachweisen kann. — Fehling hat dieselbe Eigenschaft schon an der Caprylsäure bemerkt.

Im Cocosnufsöle ist die Caprinsäure in verhältnifsmäfsig so

geringer Menge enthalten, dafs sie wahrlich sehr leicht übersehen werden kann, wenn man sie nicht absichtlich sucht. — Defshalb mufste ich auch auf ihr gründlicheres Studium verzichten und mich mit der blofsen Ermittelung ihrer Zusammensetzung im Hydratzustande und im Silbersalze begnügen.

0,3875 Grm. Caprinsäurehydrat gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,86 Grm. Kohlensäure und 0,353 Wasser.

Diefs macht in Procenten:

		berechnet	gefunden
C_{20}	120	69,77	69,50
H_{20}	20	11,63	11,62
O_4	32	18,60	»
	172	100.	

Caprinsaures Silberoxyd.

Durch Zusammenbringen neutraler Lösungen von caprinsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weifsen käsigen Niederschlag, welcher das Silbersalz der Caprinsäure ist; ähnlich in seinen Eigenschaften den Silbersalzen der übrigen festen fetten Säuren. Es löst sich nicht unbedeutend in kochend heifsem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und scheidet sich beim Erkalten aus ersterem als milchiger, nach längerer Zeit wieder zu käsigen Flocken sich vereinigender Niederschlag, aus letzterem in feinen kurzen Krystallnadeln ab. Die weingeistige Lösung erhielt ich aber nicht farblos, sondern schmutzig braun und ähnlich waren auch die Krystalle gefärbt, während die wässerige Lösung farblos bleibt und beim Erkalten auch ein schneeweifses Product liefert.

Wenn ich, trotz der Angabe dieser Eigenschaften des caprinsauren Silberoxyds, noch von einer Aehnlichkeit derselben mit den Silbersalzen der übrigen festen oder schmierigen fetten Säuren spreche; so geschieht diefs in der Ueberzeugung, dafs

alle nachbarlichen Glieder der fetten Reihe in allen bekannten Eigenschaften einander zu sehr ähneln, um an der Aehnlichkeit ihrer Silbersalze zweifeln zu können. Schwerlich dürfte sonach die Löslichkeit ihres Silbersalzes in Wasser ein charakteristisches Erkennungszeichen für die Caprinsäure bleiben.

Das frisch gefällte Silbersalz der Caprinsäure, gleich nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und getrocknet, gibt zerrieben ein weifses, am Lichte nach einiger Zeit schwach röthlich werdendes Pulver, welches in der Analyse folgende Resultate lieferte.

0,489 Grm. caprinsaures Silberoxyd gaben, mit Kupferoxyd in Sauerstoff verbrannt, 0,7697 Grm. Kohlensäure und 0,2988 Grm. Wasser.

0,3045 Grm. caprinsaures Silber gaben 0,1173 Grm. Silber.

Diefs macht in Procenten :

		berechnet	
C_{20}	120	43,01	42,93
H_{19}	19	6,81	6,79
O_3	24	8,60	»
AgO	116	41,58	41,38
	279	100,00.	

Diese wenigen analytischen Resultate mögen genügen, die Richtigkeit nachstehender Formeln zu bestätigen :

Caprinsäurehydrat . .	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$
caprinsaurer Baryt . .	$C_{20}\ H_{19}\ O_3 + BaO$
caprinsaures Silberoxyd	$C_{20}\ H_{19}\ O_3 + AgO$.

Pichurimtalgsaurer Baryt.

Die Darstellung desselben ist bereits aus Vorhergehendem bekannt.

Er krystallisirt, wie erwähnt, aus der wässerigen, kochend heifsen Lösung beim Erkalten in spärlichen, sehr voluminösen, schneeweifsen Flocken. Die concentrirte heifse, alkoholische

Lösung füllt sich beim Erkalten durchaus mit einem dichten Haufwerk von äufserst zarten flimmerigen Krystallen an. Bei 100° C. getrocknet ist der pichurimtalgsaure Baryt vom caprinsauren dem Ansehen, Anfühlen, Geruch und Geschmack nach oft beinahe nicht zu unterscheiden, und wird auch, wie jener von Wasser nicht, wohl aber von Alkohol und Aether benetzt.

Ein Theil dieses Salzes löst sich in 10864 Theilen Wasser von 17,5° und in 1982 Theilen kochendheifsem Wasser; ferner in 1468 Theilen gewöhnlichem Brennspiritus von 15,5° C. und in 211 Theilen kochendheifsem, oder :

10000 Theile Wasser von 17,5° C. lösen 0,92 Theile pichurimtalgsauren Baryt.

10000 Theile Wasser kochendheifs lösen 5,04 Theile pichurimtalgsauren Baryt.

10000 Theile gew. Weingeist von 15,5° C. lösen 6,81 Theile pichurimtalgsauren Baryt.

10000 Theile gew. Weingeist kochendheifs lösen 47,38 Theile pichurimtalgsauren Baryt.

Durch einfaches Verbrennen im Platintiegel bei Zutritt der Luft erhielt ich von :

a) 0,117 Grm. pichurimtalgsaurem Baryt 0,043 Grm. kohlensauren Baryt.

b) 0,192 Grm. pichurimtalgsaurem Baryt 0,07 Grm. kohlensauren Baryt.

c) 0,1132 Grm. pichurimtalgsaurem Baryt 0,0415 Grm. kohlensauren Baryt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :

d) 0,259 Grm. pichurimtalgsaurer Baryt 0,502 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

e) 0,304 Grm. pichurimtalgsaurer Baryt 0,612 Grm. Kohlensäure und 0,239 Grm. Wasser.

f) 0,259 Grm. pichurimtalgsaurer Baryt 0,513 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

Diefs giebt in Procenten und vergleicht sich mit den aus der Formel : $C_{24} H_{23} O_3 + BaO$ berechneten wie folgt :

		berechnet	a	b	c	d	e	f	Mittel
C_{24}	144	53,80	„	„	„	52,86	54,90	54,02	53,93
H_{23}	23	8,59	„	„	„	8,62	8,73	„	8,67
O_3	24	8,97	„	„	„	„	„	„	„
BaO	76,64	28,64	28,55	28,33	28,48	„	„	„	28,45
	267,64	100.							

Pichurimtalgsäurehydrat.

Auch dieses stellte ich aus dem Barytsalze durch Zerlegung desselben mit Weinsäure dar, und fand alle Eigenschaften, welche Sthamer angiebt, wieder, nur einer einzigen Verschiedenheit mufs ich erwähnen : diese von mir aus dem Cocosnufsöle dargestellte Säure krystallisirt nicht nur aus verdünntem, sondern auch aus starkem Alkohol. Löst man sie in gewöhnlichem Brennspiritus auf, läfst diese Lösung so lange bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, bis in Folge freiwilliger Verdampfung sich am Rande eine feste Kruste bildet, und erkältet dann längere Zeit bis auf 0; so erhält man haselnufsgrofse Drusen von kleinen spiefsigen Krystallen. Unterläfst man aber die Anwendung der erwähnten Temperaturerniedrigung in der Absicht, die Krystallisation blofs durch freiwilliges Verdampfen einzuleiten; so verfehlt man seinen Zweck: die feste Säure setzt sich während des Verdampfens am Rande ab, an den Wänden des Gefäfses hinaufkriechend, und der Alkohol verdampft, ohne dafs eine regelmäfsige Krystallisation einträte.

Die Pichurimtalgsäure ist wohl der Hauptbestandtheil des von mir untersuchten Cocosnufsöles. Ich habe, während ich caprinsauren Baryt suchte, Massen von reinem pichurimtalgsauren Baryt als Nebenproduct erhalten, und diefs setzte mich in den Stand, die Eigenschaften der Pichurimtalgsäure genauer zu studiren.

Das specifische Gewicht der festen Säure ist 0,883 bei 20° C.

Den Schmelzpunct fand ich constant zwischen 42 und 43° C.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome erhielt ich folgende Resultate :

a) 0,4175 Grm. Pichurimtalgsäurehydrat gaben 1,093 Grm. Kohlensäure und 0,448 Grm. Wasser.

b) 0,288 Grm. Pichurimtalgsäurehydrat gaben 0,764 Grm. Kohlensäure und 0,3105 Grm. Wasser;

und diefs in Procenten :

		berechnet	a	b	Mittel
C_{24}	144	72,00	71,40	72,35	71,88
H_{24}	24	12,00	11,92	11,98	11,95
O_4	32	16,00	„	„	„
	200	100.			

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd.

Ich erhielt es auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten trockenen chlorwasserstoffsauren Gases in eine alkoholische Lösung der Säure.

Der Aether schied sich schon während der Operation theilweise auf der Oberfläche ab, vollständiger aber nach reichlichem Wasserzusatz. Man trennt ihn von der Flüssigkeit, auf welcher er schwimmt, wäscht ihn mit kohlensaurer Natronlösung, dann mit reinem Wasser und trocknet ihn über geschmolzenem Chlorkaliumstückchen.

Der Pichurimäther bildet im reinen Zustande ein farbloses, wasserhelles, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Oel von schwachem, angenehm obstartigem Geruche, süfslich fadem Geschmacke und einem specifischen Gewichte von 0,86 bei 20° C. Bis auf 10° C. unter Null abgekühlt, gesteht er zu einem festen weifsen Körper; fängt bei 264° C. an zu sieden und destillirt farblos über, während der Siedepunct nach und nach steigt und der Inhalt der Retorte sich etwas bräunt.

Auffallend ist das Zusammentreffen dieses gefundenen Siedepunctes mit dem nach Kopp's Gesetz für die Formel des Pichurimtalgsäure-Aethers berechneten — den gefundenen Siedepunct des Essigäthers = 74° als Grundlage angenommen.

Essigäther = $C_8\ H_8\ O_4$; — Siedepunct = 74° C.

Pichurimäther = $C_{28}\ H_{28}\ O_4 = C_8\ H_8\ O_4 + 10\ (C_2\ H_2)$; folglich sein Siedepunct = 74 + 10 × 19 = 264° C.

0,3118 Grm. Pichurimtalgsäure-Aether gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,8393 Grm. Kohlensäure und 0,3484 Grm. Wasser.

Hieraus folgt seine procentische Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden
C_{28}	168	73,68	73,41
H_{28}	28	12,28	12,42
O_4	32	14,04	"
	228	100.	

Das specifische Gewicht seines Dampfes berechnete ich aus folgenden Daten :

Ballon mit Luft	22,2164
" " Dampf	22,7285
Temperatur der Wage	20° C.
" des Bades	290° C.
Barometerstand	748,98mm
Inhalt des Ballons	123 C. C.
Luftrückstand	0.

Der Rückstand im Ballon war etwas gebräunt.

Sonach die specifische Dampfdichte 8,4.

C 28	Vol.	23,2960		
H 56	"	3,8808		
O 4	"	4,4372	berechnet	gefunden
		31,614 : 4	7,9	8,4.

Einige Worte über die Cocinsäure.

Hatte die Arbeit Fehling's mein Interesse für das Studium des Cocosnufsöles angeregt; so mufste diefs ebenso durch St. Èvres neuere Abhandlung über die Cocinsäure geschehen.

Ich war mit meinen Analysen der Pichurimtalgsäure und ihrer Verbindungen, welche denen der Caprinsäure vorangingen, bereits fertig, als mir St. Èvre's Arbeit zu Handen kam (siehe Annales de Chimie et Physique, 3me série, Mai 1847, tome XX).

Die von diesem Chemiker gefundenen Resultate stellten offenbar die meinen in Zweifel.

Ich nahm also den Rückstand an festen Säuren, welcher von der Destillation mit Wasser in der Blase übrig blieb und wendete die Eingangs (Nro. 3) erwähnte Methode der Krystallisation aus Weingeist an, um eine Säure von constantem Schmelzpuncte darzustellen.

Das Resultat war eine feste Säure, welche bei 56° C. schmolz.

Die Cocinsäure von Bromeis und St. Èvre schmilzt bei 35° C.

0,2632 Grm. dieser Säure gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,7175 Grm. Kohlensäure und 0,2945 Grm. Wasser.

Diefs macht in Procenten 74,35 pC. Kohlenstoff und 12,43 pC. Wasserstoff und entspricht der Formel: C_{30} H_{30} O_4, welche 74,38 pC. Kohlenstoff und 12,4 pC. Wasserstoff fordert.

Das Silbersalz dieser Säure aber lieferte nur 31,76 Procente Silberoxyd, entsprechend der Formel: C_{32} H_{31} O_3 + AgO, welche 31,95 pC. Silberoxyd fordert, während der aus der Analyse des Säurehydrates abgeleiteten Formel des Silbersalzes = C_{30} H_{29} O_3 + AgO, 33,24 pC. Silberoxyd entsprechen.

Berücksichtigt man nun, dafs ich das dargestellte Silbersalz auf dem Filter sehr lange mit kochend heifsem Wasser auswusch; zieht man ferner in Erwägung, dafs, wie ich bereits bei

dem caprinsauren Silberoxyde bemerkte, die Silbersalze auch der festen Säuren nur schwer und je nach dem höheren Säureatom immer schwerer, keineswegs aber ganz unlöslich in Wasser sind; läfst man endlich dem Umstande seine billige Geltung, dafs ich zur Darstellung des Silbersalzes eine schwach weingeistige Lösung des Ammoniaksalzes der obigen Säure verwendete, nach überschüssigem Zusatze von salpetersaurer Silberoxydlösung aber das Ganze erhitzte und noch heifs filtrirte; so wird sich der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den zwei eben angeführten analytischen Resultaten leicht erklären.

Die Säure, welche ich durch Krystallisation aus Alkohol vom constanten Schmelzpuncte = 56° C. erhielt, war ein Gemenge von Myristin- und Palmitinsäure (28 CH, O_4 u. 32 CH, O_4). Das Mittel gibt die Formel, welche aus der Analyse des Hydrates hervorging.

Bei der Darstellung des Silbersalzes mochte durch das anhaltende Auswaschen das myristinsaure Salz entfernt worden seyn und der Rückstand — gröfstentheils nur palmitinsaures — gab natürlich ein Resultat, welches der Formel: $C_{32} H_{31} O_3 + AgO$ entspricht.

Doch versteht es sich von selbst, dafs diese Ansicht noch mehrerer übereinstimmender Analysen zu ihrer Feststellung bedarf, wozu ich gegenwärtig weder Zeit noch Material mehr habe.

Bei der Darstellung der obigen Säure vom Schmelzpuncte 56° C. durch Krystallisation aus Weingeist machte ich folgende Erfahrungen: Wenn man die concentrirte weingeistige Lösung eines Säuregemenges immer vollständig auskrystallisiren läfst; so erhält man leicht Producte, welche nach zwei-, auch dreimaligem Umkrystallisiren nahezu dieselben Schmelzpuncte zeigen.

Bereitet man aber eine ziemlich verdünnte weingeistige Lösung des Säuregemenges, erkältet dann so tief und anhaltend, dafs die Krystallbildung demohngeachtet eintritt, und untersucht die zuerst anschiefsenden Krystalle, nach vorhergegangener voll-

ständiger Entfernung des Weingeistes, auf ihren Schmelzpunct; so wird man über die plötzlich so bedeutende Erhöhung desselben erstaunen. Allein auf diese Art schrumpfen die Präparate zu einem Minimum zusammen, welcher Umstand die Endanwendung dieser eben erwähnten Methode nahezu unmöglich macht. — Der obige Schmelzpunct blieb zwar nach den zwei letzten Umkrystallisationen constant; allein bei der letzten mufste ich bereits ganz auskrystalliren lassen, um nur Material genug zu den angeführten zwei Analysen zu haben. — Ich bin also keineswegs überzeugt, dafs ich, hätten mir von der Säure = 56° C. Schmelzpunkt, bedeutendere Mengen zu Gebote gestanden, ihren Schmelzpunct durch obige Umkrystallisationsmethode nicht noch höher hätte bringen können.

Wie aber, wenn ich diesen entscheidenden Versuch als Prüfstein auf meine als rein angesehene Pichurimtalgsäure des Cocosnufsöles anlegte? — Ich that es! —

Eine bedeutende Quantität Säure, der Rest derjenigen, welche der Gegenstand meiner Analysen war, löste ich in Weingeist, erkältete die Lösung anhaltend mehrere Grade unter 0, bis die Krystallisation eintrat. Die ersten Krystalldrusen prüfte ich auf ihren Schmelzpunct. Er blieb der oben angegebene zwischen 42 und 43° C. Dann concentrirte ich die Mutterlauge auf ein so geringes Volumen, dafs beim Erkalten die ganze Flüssigkeit beinahe fest wurde, und liefs die wenigen Tropfen noch übriger Mutterlauge abträufeln. Die in diesen wenigen Tropfen noch aufgelöst gebliebene Säure mufste, wenn meine Pichurimtalgsäure ein Gemenge war, doch wenigstens einen etwas niedereren Schmelzpunct haben. Allein er blieb constant und somit kann ich mit um so ruhigerer Gewifsheit behaupten, dafs das Vorkommen der Pichurimtalgsäure in dem Cocosnufsöle, welches ich untersuchte, eine Wahrheit sey.

St. Èvre ging vom Schmelzpuncte der Cocinsäure des

Chemikers Bromeis aus und hat die Formel, vom Letzteren $= C_{27}\ H_{27}\ O_4$ aufgestellt, umgestofsen.

Die Formel St. Èvre's für die Cocinsäure, mit dem Schmelzpuncte $= 35^{\circ}$ C., ist $= C_{22}\ H_{22}\ O_4$, läge also zwischen der Caprin- und Pichurimtalgsäure.

Als ich meine Arbeit begann, kannte ich noch keine der fetten Säuren; aber ich wünschte vor Allem die bisher so seltene Caprinsäure kennen zu lernen und sehnlicher noch — wie diefs besonders bei einem Anfänger leicht begreiflich ist — wünschte ich eine neue Säure zu entdecken. Die Säure $C_{22}\ H_{22}\ O_4$ war damals noch nicht gekannt. St. Èvre's Arbeit erschien bei uns, wie ich bereits erwähnt habe, erst, nachdem mich meine Versuche schon überzeugt hatten, dafs die Säure $C_{22}\ H_{22}\ O_4$, in dem Cocosnufsöle wenigstens, welches ich untersuchte, nicht enthalten sey.

Wohl erhielt ich Krystallisationen von Barytsalzen, deren Barytgehalt nur mehr um 0,7 Procente von dem für das Barytsalz der Säure 22 CH, O_4 berechneten abwich, und mit gespannter Erwartung begann ich von Neuem die langweilige, ermüdende Arbeit des Umkrystallisirens. Aber die Resultate belehrten mich, dafs diese Krystallisationen in der That nur Gemenge waren von caprinsaurem und pichurimtalgsaurem Baryt. St. Èvre hat bei der Aufstellung seiner Coccinsäure $C_{22}\ H_{22}\ O_4$ offenbar also versäumt, das Barytsalz zu untersuchen, welches ihm allein beweisen konnte, dafs seine Säure kein Gemenge von Caprin- und Pichurimsäure sey oder dafs das Cocosnufsöl im Handel verschieden zusammengesetzt sey. Die Analyse des Aethers und Silbersalzes beweist nichts oder wenig, da Gemenge fetter Säuren unverändert in Aether übergehen.

Nicht besser ging es mir mit jenen erhaltenen Krystallisationen, welche auf die Pelargonsäure, und jenen, welche auf eine Säure $C_{26}\ H_{26}\ O_4$ im Cocosnufsöl hinwiesen. Erstere waren Gemenge von capryl- und caprinsaurem, letztere von pichurim-

talgsaurem und myristinsaurem Baryt; ich sage „myristinsaurem Baryt", insofern Playfair für die Myristinsäure die Formel: C_{28} H_{28} O_4 aufstellt; denn mir steht ein Vorrath von Barytsalzen mit Säuren des Cocosnufsöles zu Gebote, deren gefundener Barytgehalt dem für die Formel: C_{28} H_{27} O_3 + BaO berechneten nahezu gleich kömmt, und bedaure sehr, das so mühsam gesammelte Material wegen anderweitiger Geschäfte nicht gleich ausbeuten zu können; da es doch von Interesse wäre, nachzuweisen, ob zwischen der Säure C_{28} H_{28} O_4 des Cocosnufsöles dieselbe Uebereinstimmung mit Playfair's Myristinsäure stattfinde, wie diefs zwischen der Säure C_{24} H_{24} O_4 des Cocosnufsöles und Marson's Laurostearin- oder Sthamer's Pichurimtalgsäure der Fall ist.

Auffallend bleibt es jedenfalls, dafs es mir ebensowenig aus dem Cocosnufsöle, wie Lerch aus der Butter, gelang eine flüchtige fette Säure darzustellen, deren Kohlen- und Wasserstoff-Aequivalente nicht durch 4 theilbar wäre. Ich meine hier das Aequivalent der Deutschen, nicht das Atom der Franzosen; denn nach letzterem wäre auch St. Èvre's Formel für die Cocinsäure durch die Zahl 4 theilbar, weil er sie folgendermafsen gibt: C_{44} H_{44} O_4.

St. Èvre hat bei seiner oftterwähnten Arbeit einen ganz bestimmten Versuch gemacht, die Oelsäure des Cocosnufsöles abzuscheiden, indem er das Bleisalz des Säuregemenges durch Digeriren mit Aether vom ölsauren Bleioxyde reinigte.

Mir bürgt für die Reinheit meiner Präparate die Uebereinstimmung der Resultate aller meiner Analysen unter sich — um so mehr, da ich z. B. die Eigenschaft der Oelsäure, nicht flüchtig zu seyn, berücksichtigend, nicht nur aus den mit Wasser, sondern auch aus den für sich im luftleeren Raume destillirten Säuren Pichurimtalgsäure darstellte und die Analysen beider Präparate, wie die ihrer Verbindungen, gleiche Resultate lieferten.

Die Bildung und Natur eines eigenthümlichen sauren Kör-

pers, wovon ich während meiner Arbeit bedeutende Mengen sammelte, mufs ich zuletzt noch erwähnen.

Kocht man nämlich die Gesammtmasse der Barytsalze, wie man sie eben durch die erste rohe Darstellung erhält, mit Weingeist aus; so nimmt dieser eine starksaure Reaction an; beim Erkalten krystallisirt ein neutrales Barytsalz heraus, welchem die saure Mutterlauge innig anhängt. Diese mufs daher auch mit kaltem Weingeist von den Barytkrystallen noch auf dem Filter abgewaschen werden.

Versucht man nun von dem in der Mutterlauge noch gelösten Barytsalze den Weingeist im Wasserbade abzudestilliren; so sondern sich gegen Ende der Operation auf der Oberfläche des Retorteninhaltes wenige Tropfen einer Flüssigkeit ab (ähnlich den Augen auf Wasser schwimmenden Oeles), deren Menge und Ausdehnung rasch zunimmt, bis die ganze Oberfläche davon bedeckt ist, wo dann nichts mehr oder doch nur Spuren von Weingeist bei der Temperatur des Wasserbades übergehen.

Diese Flüssigkeit ist jener erwähnte Körper von noch unerforschter Natur.

Er ist schmutziggrün gefärbt, stark sauer, enthält Baryt aufgelöst, wohl auch Spuren von Kupfer (die letzteren von der Blase herrührend, darin die erste Verseifung des Oeles vorgenommen worden); scheint bald leichter bald schwerer wie Wasser und löst sich nicht mehr merklich in Alkohol, obwohl er früher darin gelöst war. Näher untersucht habe ich ihn noch nicht.

Nach Fehling's Arbeit, wie nach der vorstehenden, enthält also das Cocosnufsöl unläugbar folgende Glieder der fetten Reihe:

Capronsäure . . $C_{12}\ H_{12}\ O_4$
Caprylsäure . . $C_{16}\ H_{16}\ O_4$
Caprinsäure . . $C_{20}\ H_{20}\ O_4$
Pichurimtalgsäure $C_{24}\ H_{24}\ O_4$.

Angedeutet durch einzelne meiner Versuche sind:

Myristinsäure . . C_{28} H_{28} O_4
und Palmitinsäure . C_{32} H_{32} O_4.

Jedenfalls scheinen die salbenartigen Fette eine sorgfältigere Beachtung zu verdienen, als ihnen bisher zu Theil wurde.

Alle in dieser Abhandlung erwähnten Versuche habe ich im Laboratorium des Professor Redtenbacher ausgeführt.

Ueber Stickstoffbestimmungen.

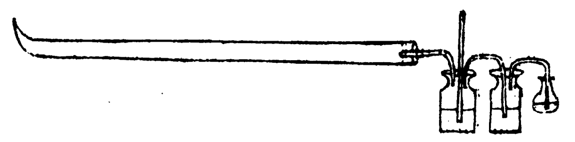
von *C. Nöllner.*

Seitdem Berzelius und Liebig uns so einfache Methoden und Apparate angegeben hatten, die Elemente der organischen Körper möglichst schnell und sicher aufzufinden, konnte es sich nicht fehlen, dafs dadurch zugleich auch eine Menge Freunde für diesen Zweig des Wissens hervorgerufen wurden, deren jeder wieder seinen Antheil zur Erweiterung des einmal begonnenen Banes beitrug. So war Wöhler der erste Erreger der Idee, den Stickstoff durch Umwandlung in Ammoniak und als Platinsalmiak auf der Wage zu bestimmen, und die Hrn. Varrentrapp und Will führten diese Idee in einer Weise zur Vollkommenheit aus, dafs es vielleicht unbescheiden erscheinen möchte, wenn ich glaube, zu diesem Werke, welches das Nachdenken der gröfsten Männer unserer Zeit schon in Anspruch nahm, auch meinerseits noch etwas beitragen zu können.

Seit einer Reihe von Jahren mit der Darstellung des blausauren Kali's im Grofsen beschäftigt, hatte ich vor Allem mein Augenmerk darauf gerichtet, den Stickstoffgehalt der zu dieser Fabrikation verwendeten Stoffe kennen zu lernen, da er hauptsächlich nur den relativen Werth der Rohstoffe in Bezug auf die daraus zu erhaltende Ausbeute an blausaurem Kali, angeben konnte. Aufserdem kommen in derartigen Geschäften stets noch

eine Menge fester und flüssiger Rückstände vor, über deren vortheilhafte Verwendung meist nur die Analyse, insbesondere aber der Stickstoffgehalt entscheiden kann.

Da ich aber dabei öfter in den Fall kam, in einem Tage mehrere solcher Stickstoffbestimmungen vollständig bis zum Resultat ausführen zu müssen, und mir aufserdem Platinabfälle und dergl. nicht zu Gebote standen, so gerieth ich auf eine Methode der Stickstoffbestimmung von der ich nach mehr als sechsjähriger vielfacher Prüfung nunmehr glauben möchte, dafs sie durch Bequemlichkeit, Schnelligkeit der Ausführung und Billigkeit vor der Varrentrapp-Will'schen Methode manche Vorzüge darbietet, und sich daher besonders zum allgemeinen Unterricht in Laboratorien für Anfänger etc. eigne, ohne an Sicherheit der letztern nachzustehen.



Ich glühe nämlich die stickstoffhaltige Substanz, wie gewöhnlich, in einer horizontalliegenden Röhre von schwerschmelzbarem Glase mit Kalkhydrat oder nach V. u. W. mit Natronkalk, fand jedoch die Anwendung von Natronkalk bei Untersuchungen für technische Zwecke stets für überflüssig, indem die meisten stickstoffhaltigen Substanzen vor ihrem Verbrennen eine Art Schmelzung erleiden, wodurch die vorher schon feinzertheilte Substanz mit überschüssigem Kalkhydrat genau gemengt, noch vollständiger mit demselben in Berührung kömmt, so dafs bei allen bis jetzt mir vorgekommenen Körpern der Rückstand nach dem Glühen stets fast weifs wurde und durch abermaliges Glühen mit etwas Aetznatron niemals die geringste Spur von Ammoniak mehr erkennen liefs. Das auf diese Weise sich entwickelnde Ammoniak leiten die Hrn. V. u. W. bekanntlich in Salzsäure, dampfen die entstandene salmiakhaltende Flüssigkeit mit Platin-

chloridlösung im Wasserbade zur Trockne, versetzen mit ätherhaltigem Weingeist zur Abscheidung von Platinsalmiak und bestimmen nach dem wohlausgewaschenen und getrockneten Niederschlage den Stickstoffgehalt.

Allen diesen Operationen des Eindampfens, der Gefahr des Zurücksteigens in die Verbrennungsröhre, oft unvermeidlichen Verlusten an Platin, namentlich aber der so kostbaren Zeit entgeht man, wenn man anstatt der Salzsäure eine Auflösung von *reinster Weinsäure* in *absolutem Weingeist* in das Absorptionsgefäfs bringt, wodurch alles sich entwickelnde Ammoniak augenblicklich als *saures weinsaures Ammoniak*, welches in absolutem Weingeist absolut unlöslich ist, in Form eines krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird.

Da das saure weinsaure Ammoniak 10,2 und der Platinsalmiak nur 7,6 pC. Ammoniak enthält, so wird man dieser Methode den Vorwurf machen, dafs sie defshalb weniger genau sey; nimmt man dagegen darauf Rücksicht, dafs ein Verlust durch Vereinfachung des Verfahrens um so leichter zu vermeiden ist, dafs man bei genauen Untersuchungen Geschicklichkeit des Analytikers und den Besitz einer empfindlichen Wage voraussetzen darf, dafs reine Weinsäure leichter zu erhalten ist als reines Platin oder Platinchlorid, dafs ferner saures weinsaures Ammoniak ein viel geringeres specifisches Gewicht besitzt als Platinsalmiak, wodurch man, wie man sich in einem Probegläschen schnell überzeugen kann, von derselben Quantität Ammoniak eine dem *Volum* nach vielfach gröfsere Menge saures weinsaures Ammoniak erhält als Platinsalmiak, so glaube ich, dafs diese vermeintlichen Nachtheile sich dadurch vollständig wieder aufheben werden, und nehme keinen Anstand, diese Methode, die sich mir stets als gut bewährt hat, nicht nur Technikern, sondern auch den mit den genauesten chemischen Untersuchungen sich beschäftigenden Chemikern zur Anwendung und weiteren Prüfung zu empfehlen.

Da das gebildete saure weinsaure Ammoniak aus dem von V. u. W. angegebenen Absorptionsapparate sich nicht vollständig herausbringen liefse, ohne denselben mit Wasser nachzuspülen, welche Flüssigkeit wieder einzudampfen und mit Weingeist zu versetzen wäre, wodurch einer der Hauptvortheile dieser Methode, schnell zu dem Resultate zu gelangen, verloren ging, so bediente ich mich statt dessen zweier Gläser mit weiter Oeffnung, vierlöthige Opodeldocgläser, wie sie in Apotheken gebräuchlich sind. In jedes der Gläser füllt man ohngefähr 1 bis 1½ Loth absoluten Weingeist, worin so viel Weinsäure gelöst wurde, dafs nach beendigter Operation noch Weinsäure im Ueberschufs vorhanden.

Das aus dem Verbrennungsrohr in das erste Gläschen gehende knieförmig gebogene Rohr darf natürlich nicht in die Weinsäurelösung eintauchen, weil es sich durch Ausscheidung von Salz alsbald verstopfen oder beim Abkühlen des Verbrennungsrohrs ein Zurücksteigen der Weinsäurelösung in dasselbe veranlassen würde. Das pneumatische Rohr, welches das erste Gläschen mit dem zweiten verbindet, braucht nur ein paar Linien weit in die Flüssigkeit des zweiten Gläschens zu tauchen und darf zur Vermeidung des Verstopfens nicht allzueng gewählt werden, etwa von dem Durchmesser eines schwachen Federkiels. In dem Kork des ersten Gläschens bringt man noch ein in die Flüssigkeit tauchendes Sicherheitsrohr an und, um sicher zu seyn, dafs kein Ammoniak verloren gehe, verbindet man das zweite Gläschen noch mit einem dritten, worin sich aber bei gut geleiteter Feuerung niemals ein Niederschlag zeigt. Sollte sich die Oeffnung des pneumatischen Rohrs verstopfen wollen, so bedarf es nur eines leichten Einblasens in das senkrechtstehende Sicherheitsrohr, um das gebildete Häutchen von weinsaurem Ammoniak sogleich wieder zu entfernen.

Wie auch V. u. W. zeigten, entwickelt sich bei kohlenstoffreichen Substanzen vorzugsweise gegen Ende der Operation eine

Menge *freies Wasserstoffgas*, durch Zersetzung des Hydratwassers des Alkali's. Ich hatte Gelegenheit, diese Erscheinung ganz im Grofsen beobachten zu können, als ich stickstoffhaltige, vom Schmelzprocefs des blausauren Kali's abgefallene Kohle durch Glühen mit Kalkhydrat noch auf Ammoniak benutzte. Durch diese Wasserstoffgasentwickelung, so wie durch zuletzt sich bildenden Wasserdampf aus dem überschüssig zugesetzten Kalkhydrat, wird aber das noch in der Verbrennungsröhre enthaltene Ammoniak so vollständig ausgetrieben, dafs mir ein Abbrechen der Endspitze der Verbrennungsröhre und ein Einsaugen der darin enthaltenen Luft durch die Weinsäurelösung für überflüssig schien. Jedenfalls genügt es, bei Untersuchungen für technische Zwecke durch Entfernen der glühenden Kohlen kalte Luft durch's Sicherheitsrohr einigemal eindringen zu lassen und durch Wiedererhitzen die Luft wiederholt durch die Weinsäurelösung zu treiben. Da das gute Gelingen der Operation hauptsächlich vom guten Verschlufs des Apparats abhängig ist, so wird es nicht überflüssig seyn, noch zu erwähnen, dafs ich mir zu diesem Zwecke stets Korke zu verschaffen suchte, welche schon einmal zum Verschlufs von Champagnerflaschen gedient hatten, sie empfehlen sich besonders dadurch, dafs sie während der Operation nach und nach eher gröfser werden, weil sie vorher dem stärksten Druck ausgesetzt waren, während neue Korke leicht ihre Elasticität verlieren und während der Operation nachgeben; ferner ist es rathsam, alle zum Apparate nöthigen Glasröhrchen nicht von zu dünnem Glase zu wählen, so dafs ein Zerbrechen nur auf gewaltsame Weise möglich ist und an den scharfen Enden müssen dieselben vorerst vor dem Löthrohr abgerundet werden, damit nicht unbewufst ein Stückchen Glassplitter ein falsches Resultat herbeiführe.

Nach beendeter Gasentwickelung pflege ich den ganzen Apparat noch solange mit einander verbunden stehen zu lassen, bis er eine so niedere Temperatur angenommen hat, dafs er mit

Leichtigkeit auseinander genommen werden kann. Der erhaltene Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, das ablaufende mit weingeistiger Lösung von Weinsäure geprüft, ob noch ein Niederschlag entsteht und derselbe dann solange mit *absolutem* Weingeist gewaschen, bis das ablaufende keine saure Reaction mehr zeigt.

Da der Niederschlag krystallinisch ist, so geht das Auswaschen schnell von statten, nicht minder schnell ist derselbe im Wasserbade bei 80° R. getrocknet.

Nach der bekannten Zusammensetzung des sauren weinsauren Ammoniaks mit 1 Aeq. Wasser läfst sich dann der Stickstoffgehalt leicht daraus berechnen. Nach Dulk enthalten 100 saures weinsaures Ammoniak :

10,2 Ammoniak = 8,4 Stickstoff,
79,0 Weinsäure,
10,7 Wasser
100,00.

Auf solche Weise wurde der Stickstoffgehalt folgender Stoffe ermittelt in der Reinheit, wie sie gewöhnlich im Handel vorzukommen pflegen und zur Fabrication verwendet werden, daher die Resultate für den Gelehrten von keinem, für den Practiker, und zwar nicht nur für den eigentlichen Fabricanten, sondern auch für den Oeconomen, der sich über den Werth dieser in neuer Zeit so häufig als Dungmittel verwendeten Stoffe belehren will, aber von um so gröfserem Interesse seyn werden.

2,7 Grm. Hornabfälle lieferten $\left.\begin{matrix}3{,}36\\3{,}39\end{matrix}\right\}$ saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 10,46 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. wollene Lumpen lieferten 3,29 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 10,0 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Borsten lieferten 3,12 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 9,7 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Fischbein lieferten 2,87 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 8,93 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. alte Schuhe und anderes altes Leder lieferten 2,15 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 6,68 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Lederabfälle der Gerber, sogenannte Schlichtspähne lieferten 1,13 saures weisaures Ammoniak, entsprechend 3,5 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Thierkohle, welche zur Fabrication des blausauren Kali's gedient hatte, lieferte 0,32 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 0,98 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Knochenkohle lieferten 0,40 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 1,1 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. des kohligen Rückstandes von der Gasbeleuchtung aus Wolle, 0,8 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Hornkohle (stark ausdestillirte) lieferte 1,373 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 4,27 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Hornkohle, stark ausdestillirt vom Boden des Kessels und daher der gröfsten Hitze ausgesetzt, lieferten 0,433 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 1,34 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Lumpenkohle, stark ausdestillirt lieferten 1,470 saures weinsaures Ammoniak, entsprechend 4,57 pC. Stickstoff.

2,7 Grm. Schlappenkohle, stark ausdestillirt, lieferten 1,592 saures weins. Ammoniak, entsprechend 3,87 pC. Stickstoff.

Wenn Horn und andere thierische Stoffe durch starkes Ausglühen fast ihren ganzen Stickstoffgehalt verlieren, so ergibt sich daraus von selbst die Werthlosigkeit solcher stark ausgeglühten Thierkohle für die blausaure Kalifabrication. Folgende Versuche mögen diefs noch weiter darthun.

Eine mit frischem Horn dargestellte und gegen Ende der Operation mit *schwach gerösteter*, aus Horn und wollenen Lumpen dargestellter, Kohle noch versetzte Schmelze enthielt 18,16 pC. blausaures Kali.

Eine mit stärker ausgeglühter Hornkohle, ohne Zusatz von

frischem Horn erhaltene Schmelze enthielt 10,37 pC. blausaures Kali.

Eine mit noch stärker ausgeglühter Hornkohle dargestellte Schmelze enthielt 5,50 — 5,72 pC. blausaures Kali.

Eine mit mittelmäfsig stark ausgeglühter Lumpenkohle dargestellte Schmelze enthielt 11,3 pC. blausaures Kali.

Möchten die Zahlen Manchem beweisen, wie wichtig derartige Untersuchungen für den Techniker sind.

Weitere Untersuchungen über die Verbreitung der Kieselerde im Thierreich;

von Dr. *v. Gorup-Besanez.*

Die neuere Chemie hat nachgewiesen, dafs alle anorganischen Bestandtheile, welche der Thierkörper zu seiner Entwicklung nöthig hat, selbem entweder schon im Fötalzustand durch das Blut der Mutter geliefert, oder von aufsen durch die Nahrung zugeführt werden, dafs somit das Thier so wenig wie die Pflanze vermag, anorganische Stoffe aus und in sich selbst zu erzeugen, wie man diefs namentlich den Pflanzen früher zu vindiciren suchte. Bedürfte dieser Satz noch einer weiteren Bestätigung, so würde sie durch Boussingault's Untersuchungen über die Entwicklung der mineralischen Substanzen im Knochensystem des Schweins *) geliefert, die darthun, dafs in allen Fällen, wo der phosphorsaure Kalk der Nahrung nicht hinreichte, um die Zunahme desselben in den Knochen zu erklären, das genossene Wasser immer so viel davon enthielt, dafs noch ein bedeutender Ueberschufs erübrigte, der sich im Harn und andern Se- und Excreten wiederfand.

*) Diese Annalen Bd. LIX. S. 322.

Zu den anorganischen Stoffen, die im Pflanzenreich sehr verbreitet sind, gehört die Kieselerde. In wenigen Pflanzenaschen fehlt sie, in einigen Arten derselben macht sie sogar einen vorwiegenden Bestandtheil aus, wie in der Asche der Halmen der *Gräser* und *Equisetaceen*, und auch die Körnerfrüchte enthalten beträchtliche Mengen davon. Dafs die Pflanzen die Kieselerde nur in löslichem Zustande aus dem Boden aufnehmen können, versteht sich von selbst.

Eine so bedeutende Rolle die Kieselsäure nun im anorganischen und mittelbar auch im Pflanzenreiche spielt, so geringe Mengen davon finden sich im Thierreich; in sehr vielen Thierstoffen scheint sie gänzlich zu fehlen, in andern hat man sie nur in Spuren gefunden, in den thierischen Flüssigkeiten, dem Harn, Harnsteinen, Knochen u. s. w., wenngleich die Kieselpanzer mancher Infusorien auch im Thierreich auf gröfsere Verbreitung dieses anorganischen Bestandtheils hindeuten.

Bereits vor zwei Jahren hatte ich gefunden, dafs die Federn einiger Vögel verhältnifsmäfsig bedeutende Mengen von Kieselerde enthalten, und in einer vorläufigen Notiz *) die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Art der Nahrung zur Menge der Kieselerde in einem bestimmten Verhältnifs stehen möge. Bald darauf wies Henneberg **) die Kieselerde auch im *Blute* der Hühner nach und bestätigte das Vorkommen derselben in den Federn. Wenn der genannte Beobachter in Bezug auf den Kieselerdegehalt der Federn Zahlen angibt, die viel geringer erscheinen, wie die meinigen, so ist die Verschiedenheit doch nur eine scheinbare. Henneberg verbrannte nämlich die ganzen Federn, während sich meine Zahlen nur auf die Federfahnen beziehen, die, wie aus meinen früheren Versuchen hervorgeht, bedeutend mehr Kieselerde enthalten, wie Kiel und Mark. End-

*) Diese Annalen Bd. LXI. S. 46.

**) Ebendaselbst. Bd. LXI. S. 255.

lich beziehen sich Henneberg's Zahlen auf die lufttrockenen Federn, während ich meine Substanz bei 115—120° C. trocknete.

Ich habe nun eine gröfsere Reihe von Versuchen ausgeführt, weniger in der Absicht, der früher aufgefundenen Thatsache eine erweiterte Bestätigung zu geben, als vielmehr um den Einflufs zu ermitteln, den auf die Quantität dieses im Thierreich so untergeordnet erscheinenden Bestandtheils Species, Nahrung, Alter der Thiere und andere Umstände ausüben.

Meinen Beobachtungen über den Kieselerdegehalt der Haare würde ich eine gröfsere Ausdehnung gegeben haben, wenn nicht die angestellten Versuche zur Genüge dargethan hätten, dafs die Mengenverhältnisse der Kieselerde hier ziemlich beständig und von physiologischen Verhältnissen weniger abhängig seyen. Weitere Untersuchungen über Aschenbestandtheile und Kieselerdemengen anderer Gewebe und Thierstoffe, wie Epidermis, Epithelium, Blut, Milch und Harn pflanzenfressender Thiere mufs ich für die Zukunft vorbehalten, und ich würde auch die vorliegenden, deren Unvollständigkeit ich nur zu gut einsehe, der Oeffentlichkeit zu übergeben Anstand genommen haben, wenn mir meine gehäuften Berufsarbeiten Hoffnung liefsen, sie in der nächsten Zeit zu vervollständigen.

Die gröfste Schwierigkeit bei meinen scheinbar sehr einfachen Untersuchungen lag in der häufig ungemein geringen Menge des mir zu Gebot stehenden Materials. Bei dem höchst unbedeutenden Gewicht der Federn im Allgemeinen und der Kleinheit mancher Vögel mufste ich oft sämmtliches Gefieder eines Vogels zu einem Versuch verwenden, und demungeachtet betrug das Gesammtgewicht der Substanz nicht selten weniger wie eine halbe Gramme, die Kieselerde wenige Tausendtel.

Ich habe aus diesem Grunde kaum nöthig, zu bemerken, dafs ich ohne den Besitz einer trefflichen Wage (von Hrn. Insp. Meyerstein) diese Versuche auszuführen aufser Stande gewesen wäre.

Federn.

Bei gröfseren Vögeln nahm ich die eigentliche Federfahne mit Ausschlufs des Kiels, bei den kleinsten auch diesen, soweit er gefiedert ist, zur Untersuchung.

Wo nicht eine andere Methode ausdrücklich bemerkt ist, befolgte ich das bereits in meiner frühern Mittheilung angegebene Verfahren: Die Federn wurden nämlich sorgfältig gereinigt und bei 120 °C. getrocknet. Die Werthe beziehen sich daher auf bei 120° C. getrocknete Substanz. Dieselben wurden sodann im Platintiegel verbrannt, die Asche gewogen, mit Salzsäure behandelt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, mit heifsem Wasser behandelt, und die rückständige Kieselerde auf einem kleinen feinen Filter, dessen Aschengehalt ein für allemal bestimmt war, gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen. Sie wurde auf diese Weise immer schön weifs erhalten, doch konnte wegen der geringen Menge die Probe mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr selten angestellt werden.

Ich lasse nun die Details meiner Versuche nach der zoologischen Eintheilung geordnet folgen :

I. Raubvögel. Raptatores.

Sperber. Falco nisus.

0,629 Grm. graue und braune Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,017 Asche, wovon 0,0055 Kieselerde = 2,70 pC. Asche — 0,87 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente = 32,35 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Mäusebussard. Falco buteo.

a) Flügeldecken.

0,692 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,013 Asche, wovon 0,003 Kieselerde. Asche = 2,19 pC. — 0,51 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 23 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

0,845 Grm. jüngere und zartere Flügelfedern gaben 0,010 Asche, wovon 0,0035 Kieselerde. Asche = 1,18 pC. — 0,41 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 35 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

. b) Bauch- und Brustfedern.

0,666 Grm. gaben 0,005 einer äufserst zarten Asche, wovon unwägbare Spuren Kieselerde. Asche = 0,75 pC.

Die Aschen von F. buteo waren sämmtlich stark eisenhaltig.

Rauhfüfsiger Falke. Falco lagopus.

0,654 Grm. schwarz und weifser Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,014 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 2,14 pC. — 0,61 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 25,5 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

Schleiereule. Strix flammea (altes Thier).

a) Flügeldecken.

0,4765 Grm. braun, gelb und weifs gefleckter Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,0245 Asche, wovon 0,012 Kieselerde. Asche = 5,14 pC. — 2,52 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 49 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

0,399 Grm. Schwungfedern 2. Ordnung gaben 0,009 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 2,26 pC. — 1,01 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 44 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

b) Bauchfedern.

0,370 Grm. gaben 0,005 einer zarten Asche, wovon 0,002 $\ddot{\mathrm{Si}}$ = 1,35 pC. — 0,54 $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 40 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

Waldkauz. Strix aluco.

a) Flügeldecken.

06,37 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,009 Asche, wovon 0,0025 Kieselerde. Asche = 1,41 pC. — 0,39 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 27,7 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

0,365 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,005 Asche = 1,37 pC.

b) Schwanz- und Bauchfedern.

1,074 Grm. gaben 0,017 Asche, wovon 0,005 Kieselerde. Asche = 1,62 pC. — 0,46 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 29,4 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

II. Hocker. Insessores.

Cypselus apus. Thurmschwalbe.

0,494 Grm. (die meisten Federn) gaben 0,022 Asche, wovon 0,006 Kieselerde. Asche = 4,45 pC. — 1,21 Si. Aschenprocente 27,2 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Hausschwalbe. Hirundo urbica.

0,424 Grm. (beinahe alle Federn) gaben 0,007 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 1,65 pC. — 0,47 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 28,5 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Singdrossel. Turdus musicus.

0,511 Grm. (Schwung-, Schwanz- und Bauchfedern) gaben 0,008 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 1,56 pC. — 0,39 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 25 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Krammetsvogel. Turdus pilaris.

0,563 Grm. Federn von allen Sorten gaben 0,010 Asche, wovon 0,0015 Kieselerde. Asche = 1,77 pC. — 0,26 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 15 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Saatkrähe. Corvus frugilegus.

a) Flügeldecken (Schwungfedern 1. Ordnung).

0,375 Grm. gaben 0,015 Asche, wovon 0,0064 Kieselerde. In 100 : 4,0 Asche — 1,70 $\dddot{\mathrm{Si}}$ Aschenprocente 42,6.

b) Schwungfedern 2. Ordnung.

0,326 Grm. gaben 0,011 Asche, wovon 0,0055 Kieselerde. Asche = 3,37 pC. — 1,66 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 50 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

c) Bauch- und Brustfedern.

0,434 Grm. gaben 0,022 Asche, wovon 0,0085 Kieselerde. Asche = 4,83 pC. — 1,95 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 38,6 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Elster. Corvus pica (junges Thier).

0,608 Grm. schwarzer Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,014 Asche, wovon 0,0045 Kieselerde Asche = 2,30 pC. — 0,74 pC. $\dddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 32,1 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Nebelkrähe. Corvus cornix *).

1) 0,496 Grm. Flügel- und Schwanzfedern gaben 0,007 Asche, wovon unwägbare Spuren Kieselerde. Asche = 1,41 pC.

2) 0,864 Grm. gaben 0,014 Asche, wovon 0,001 $\dddot{Si}$. Asche = 1,62 pC. — 0,11 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 6,9 $\dddot{Si}$.

Sperling. Fringilla domestica.

0,470 Grm. (alle Federn) gaben 0,010 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 2,12 pC. — 0.85 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 40,1 $\dddot{Si}$.

Zeisig. Fringilla spinus.

0,378 Grm. (alle Federn) gaben 0,008 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 2,11 pC. — 0,52 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 25 $\dddot{Si}$.

Blauracke. Coracias garrula.

0,740 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,018 Asche, wovon 0,006 Kieselerde. Asche = 2,43 pC. — 0,79 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 33,4 $\dddot{Si}$.

Eisvogel. Alcedo ispida.

0,504 Grm. (alle Schwung- und Schwanzfedern) gaben 0,005 Asche, wovon 0,0005 Kieselerde. Asche = 0,99 pC. — 0,09 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 10,0 $\dddot{Si}$.

Grünspecht. Picus viridis.

1) Altes Thier.

a) Flügeldecken.

0,319 Grm. gaben 0,007 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 2,19 pC. — 0,62 $\dddot{Si}$. Aschenprocente 28,5 $\dddot{Si}$.

0,325 Grm. gaben 0,007 Asche, wovon 0,0025 Kieselerde. Asche = 2,15 — 0,76 $\dddot{Si}$. Aschenprocente 35,7 $\dddot{Si}$.

b) Schwanzfedern.

0,538 Grm. gaben 0,013 Asche, wovon 0,005 Kieselerde. Asche = 2,41 pC. — 0,93 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 38,4 $\dddot{Si}$.

*) Sehr junges Thier, ausschliefslich mit Fleisch gefüttert.

2) Junges Thier.

0,788 Grm. (alle Schwung- und Schwanzfedern) gaben 0,013 Asche, wovon 0,0025 Kieselerde. Asche = 1,65 pC. — 0,32 $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 19,23 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

III. Hühnervögel. Gallinacei.

Haustaube. Columba domestica.

1) Altes Thier.

0,927 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,022 Asche, wovon 0,0055 Kieselerde. Asche = 2,37 pC. — 0,59 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 25 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

2) Junges Thier.

0,445 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,004 Asche, wovon unwägbare Spuren von $\ddot{\mathrm{Si}}$, aber viel Eisen. Asche = 0,89 pC.

0,765 Grm. desselben Thiers (Federn aller Arten) gaben 0,0065 Asche, wovon ebenfalls nur Spuren von Kieselerde. Asche 0,86 pC.

Birkhahn. Tetrao tetrix.

0,7365 Grm. Schwungfedern gaben 0,0075 Asche, wovon 0,0025 Kieselerde. Asche = 1,01 pC. — 0,32 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 33,3 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

Diese Asche war stark eisenhaltig.

Rebhuhn. Perdix cinerea.

0,607 Grm. Schwung-, Schwanz- und Bauchfedern gaben 0,023 Asche, wovon 0,015 Kieselerde. Asche = 3,79 pC. — 2,47 $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 65,2 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

Haushahn. Gallus domesticus.

a) Schwungfedern 1. Ordnung.

0,605 Grm. gaben 0,045 einer compakten, stark eisenhaltigen Asche, wovon 0,0225 Kieselerde. Asche = 7,43 pC. — 3,71 pC. $\ddot{\mathrm{Si}}$. Aschenprocente 50 $\ddot{\mathrm{Si}}$.

b) Schwungfedern 2. Ordnung.

0,567 Grm. gaben 0,010 einer äufserst zarten wolligen Asche, wovon 0,0015 Kieselerde. Asche = 1,76 pC. — 0,26 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 15 $\dddot{Si}$.

c) Schwanz-, eigentliche Hahnenfedern.

0,669 Grm. gaben 0,028 Asche, wovon 0,008 $\dddot{Si}$. Asche = 4,18 pC. — 1,19 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 28,6 $\dddot{Si}$.

Sämmtliche Aschen waren stark eisenhaltig.

Truthahn. Meleagris gallopavo.

a) Schwungfedern 1. Ordnung.

0,648 Grm. gaben 0,044 Asche, wovon 0,011 Kieselerde. Asche = 6,79 pC. — 1,69 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 25 $\dddot{Si}$.

b) Schwungfedern 2. Ordnung.

0,615 Grm. gaben 0,017 Asche, wovon 0,0055 Kieselerde. Asche = 2,76 pC. — 0,89 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 32,3 $\dddot{Si}$.

c) Bauch-, Brust- und Halsfedern.

0,479 Grm. gaben 0,018 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 3,75 pC. — 0,83 $\dddot{Si}$. Aschenprocente 22,3 $\dddot{Si}$.

IV. Wadvögel. Grallatores.

Gemeiner Fischreiher. Ardea cinerea.

1,068 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,022 Asche, wovon 0,003 Kieselerde. Asche = 2,06 pC. — 0,28 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 13,63 $\dddot{Si}$.

Weifser Reiher. Ardea garcetta.

1,012 Grm. Schwung- und Schulterfedern gaben 0,011 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 1,07 pC. — 0,19 $\dddot{Si}$. Aschenprocente 18,20 $\dddot{Si}$.

Nachtrabe. Ardea nycticorax.

1,025 Grm. Schwungfedern 1. Ordnung gaben 0,021 Asche, wovon 0,003 Kieselerde. Asche = 2,04 pC. — 0,29 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 14,28 $\dddot{Si}$.

Rohrhuhn. Gallinula chloropus.

0,667 Grm. Schwungfedern gaben 0,028 Asche, wovon 0,010 Kieselerde. Asche = 4,19 pC. — 1,49 pC. $\ddot{S}i$. Aschenprocente 35,7 $\ddot{S}i$.

V. Schwimmvögel. Natatores.

Kropfgans. Pelecanus onocrotalus.

0,935 Grm. Schwungfedern gaben 0,051 Asche, wovon 0,005 Kieselerde. Asche = 5,45 pC. — 0,53 pC. $\ddot{S}i$. Aschenprocente 9,72 $\ddot{S}i$.

Diese Asche enthielt viel Eisen und Phosphorsäure, überdiefs auch Schwefelsäure.

Sturmmöve. Larus canus.

0,559 Grm. Schwungfedern gaben 0,007 Asche, wovon Spuren Kieselerde. Asche = 1,25 pC.

Albatrofs. Diomedea exulans.

0,985 Grm. weifse zarte Federn gaben 0,024 Asche, wovon 0,0025 Kieselerde. Asche = 2,43 pC. — 0,25 pC. $\ddot{S}i$. Aschenprocente 10,41 $\ddot{S}i$.

Die Asche war rothbraun und enthielt viel Eisen.

Wilde Ente. Anas boschas.

0,909 Grm. Bauch- und kleinste Schwungfedern gaben 0,010 einer röthlichen, viel Eisen enthaltenden Asche, wovon unwägbare Spuren von Kieselerde. Asche = 1,10 pC.

Einflufs der Nahrung. Vergleichen wir diese Zahlen untereinander, so stellt sich ein bestimmtes Mengenverhältnifs der Kieselerde je nach den *zoologischen Ordnungen nicht* heraus. Anders verhält sich aber die Sache, wenn wir die gewonnenen Resultate mit Berücksichtigung der Nahrung der Vögel tabellarisch, wie folgt, zusammenstellen *).

*) In dieser Tabelle sind auch meine bereits früher a. a. O. mitgetheilten Versuche benutzt.

Nahrung	Species	In 100 Subst. Asche	In 100 Subst. Kieselerde	In 100 Asche Kieselerde
Körner. Getreide etc.	1) Haushahn. Gallus d. . .	7,43	3,71	50
	2) Truthahn. Meleagris gallop.	6,79	1,69	25
	3) Saatkrähe. Corvus frugil. .	4,83	1,95	38
	4) Taube. Columba dom. . .	2,37	0,59	25
	5) Gans. Anser domest. . .	3,83	1,47	38
	6) Rebhuhn. Perdix cin. . .	3,79	2,47	65
	Mittel .	4,84	1,98	40
Fische. Fischeier. Wasserinsecten. Wasserpflanzen.	1) Sturmmöve. Larus can. .	1,25	—	—
	2) Nachtrabe. Ardea nyctic. .	2,04	0,29	14
	3) Fischreiher. Ardea cin. .	2,06	0,28	13
	4) Weifser Reiher. Ardea garc.	1,07	0,19	18
	5) Kropfgans. Pelecanus onocr.	5,45	0,53	9
	6) Albatrofs. Diomedea exul. .	2,43	0,25	10
	7) Eisvogel. Alcedo ispid. . .	0,99	0,09	10
	Mittel .	2,41	0,23	10,5
Säugethiere. Insecten.	1) Schleiereule. Strix flamm. *)	2,92	1,35	46
	2) Waldkauz. Strix aluco . .	1,41	0,39	27
	3) Mäusebussard. Falco buteo	2,19	0,51	23
	4) Rauhfüfs. Falke. F. lagop.	2,14	0,61	28
	5) Sperber. Falco nisus . .	2,70	0,87	32
	6) Nebelkrähe. Corvus cornix (mit Fleisch gefüttert . .	1,62	0,11	7
	Mittel .	2,16	0,64	27
Insecten. Insecteneier. Beeren. Aas etc.	1) Grünspecht. Picus virid. .	2,19	0,62	28
	2) Elster. Corvus pica . . .	3,78	1,51	40
	3) Birkhahn. Tetrao tetrix .	1,01	0,32	33
	4) Rohrhuhn. Gallinula chl. .	4,19	1,49	35
	5) Thurmschwalbe, Cypselus ap.	4,45	1,21	27
	6) Papagei. Psittacus . . .	5,31	1,19	22
	7) Storch. Ciconia nigra . .	3,04	0,99	31
	8) Sperling. Fringilla d. . .	2,12	0,85	40
	9) Zeisig. Fringilla spinus . .	2,11	0,52	25
	10) Schwalbe. Hirundo urb. .	1,65	0,47	28
	11) Singdrossel. Turdus music.	1,56	0,39	25
	12) Blauracke. Coracias garr. .	2,43	0,79	33

*) Mittel aus 3 Versuchen.

Thiere.		In 100 Subst.		In 100 Asche Kieselerde
Nahrung	Species	Asche	Kieselerde	
	13) Wilde Ente. Anas boschas	1,10	—	—
	14) Krammetsvogel. Turdus pil.	1,77	0,26	15
	Mittel .	2,62	0,75	27
	Zusammensetzung der Mittelwerthe nach der Nahrung :			
	Körnernahrung . . .	4,84	1,98	40
	Fischnahrung	2,41	0,23	10,5
	Fleischnahrung . . .	2,16	0,64	27
	Insecten, Beeren etc. .	2,62	0,75	27

Diese Tabelle spricht an und für sich so deutlich, dafs sie kaum eines Commentars bedarf. Die Menge der Asche sowohl, als auch die der Kieselerde, ist bei den Granivoren bei Weitem am bedeutendsten, am geringsten hingegen ist die Quantität der Kieselerde bei den Wasservögeln. Bedenkt man nun, dafs nach Johnston's Analysen *) die Weizenasche 34 pC., das Weizenstroh 81 pC., die Gerste 50 pC., Gerstenstroh 73 pC., Hafer 76 pC. Kieselerde enthalten und der Kieselerdegehalt der Körnerfrüchte im Allgemeinen ein sehr bedeutender ist, so wird man über die verhältnifsmäfsig grofse Menge dieses anorganischen Bestandtheils in den Bedeckungen der Granivoren minder erstaunt seyn. Der Einflufs der Nahrung wird noch deutlicher, wenn man in's Auge fafst, dafs bei den, gemischte Nahrung geniefsenden Vögeln die Kieselerde da vorwiegend erscheint, wo wenigstens vorzugsweise Körner zur Nahrung dienen, wie diefs für die Elster, den Sperling und den Papagei gilt, während beim Rohrhuhn die zuweilen sehr kieselerdereichen Wasserpflanzen in Betracht kommen. Ganz besonders auffallend gibt sich der Einflufs der Nahrung bei der Nebelkrähe zu erkennen, die ausschliefslich mit Fleisch gefüttert wurde. Wenn wir von dem bedeutenden Kieselerdegehalt der Federn der Schleiereule,

*) Landbouwkundige scheikunde p. 48. 50.

als eines notorisch alten Thieres, aus Gründen absehen, die durch die folgenden Thatsachen erläutert werden, so zeigen sich die bedeutendsten Schwankungen in den Kieselerdeprocenten in der letzten Columne unserer Tabelle, wie diefs wegen der sehr mannigfaltigen Nahrung der hierher gehörigen Vogelspecies auch nicht anders zu erwarten war. Uebrigens dürfen wir nicht übersehen, dafs bei einigen Vögeln über Art der Nahrung wenig oder nichts festgestellt ist, und dafs wir andererseits die Mengenverhältnisse der Kieselerde in der Nahrung nicht kennen. Aus den hohen Ziffern der Kieselerde bei jenen Vögeln, die vorzugsweise Insecten geniefsen, scheint fast hervorzugehen, dafs auch letztere Kieselerde enthalten. Immerhin erscheint mir dieser Gegenstand einer nähern Untersuchung werth.

Bezüglich der Aschenmenge im Allgemeinen läfst sich nichts Bestimmtes formuliren. Insofern eine qualitative Untersuchung der Asche, die wegen der geringen Menge allein möglich war, überhaupt einen Schlufs erlaubt, glaubte ich zu bemerken, dafs zwischen der Menge der Kieselerde und jener der Phosphorsäure, in ähnlicher Weise wie bei vielen Pflanzenaschen, ein umgekehrtes Verhältnifs bestehe, doch fehlen mir, wie bereits erwähnt, genauere Beobachtungen hierüber. Der Eisengehalt der Asche war durchschnittlich am stärksten bei den sich von Fischen nährenden Wasservögeln, und hier fanden sich auch schwefelsaure Salze, die bei den übrigen Aschen fehlten.

Einflufs des Alters der Thiere. Von nicht geringerem Einflufs als die Nahrung, erscheint das Alter der Thiere, wie folgende Zusammenstellungen beweisen :

Thiere	In 100 Subst.		In 100 Asche
	Asche	Kieselerde	Kieselerde
Picus viridis. Altes Thier . .	2,19	0,62	28
Junges Thier . .	1,65	0,32	19
Corvus pica. Altes Thier . .	3,78	1,51	40
Junges Thier . .	2,30	0,74	32
Columba domestica. Altes Thier	2,37	0,59	25
Junges Thier . .	0,86	—	—

Einfluſs des Alters der Federn. Den Einfluſs des Alters der Federn auf die Menge der Kieselerde muſste ich auf directe Weise zu ermitteln suchen.

Einem Huhne wurden auf beiden Seiten alle Schwungfedern 1. Ordnung abgeschnitten und dieselben verbrannt.

0,543 Grm. gaben 0,015 Asche, wovon 0,003 Kieselerde.

In 100 : 2,76 Asche,
0,55 $\dddot{\mathrm{Si}}$,
In 100 Asche : 20 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Nach zwei Monaten waren neue Federn nachgewachsen, die nun wieder abgeschnitten und verbrannt wurden.

0,538 Grm. dieser Federn gaben 0,006 Asche, wovon eine zweifelhafte Spur Kieselerde.

In 100 : 1,12 Asche.

Ein zweiter derartiger Versuch gab ähnliche Resultate.

0,448 Grm. Schwungfedern von einem Huhn gaben 0,007 Asche, wovon 0,002 Kieselerde.

In 100 : 1,56 Asche,
0,44 $\dddot{\mathrm{Si}}$,
In 100 Asche : 28,5 $\dddot{\mathrm{Si}}$.

Die nach acht Wochen nachgewachsenen neuen Federn, 0.430 Grm. wiegend, gaben 0,005 Asche, aber ebenfalls keine wägbare Kieselerde.

In 100 : 1,16 Asche.

Endlich ist noch die Verschiedenheit zu erwähnen, welche durch die Gattung der Federn bedingt wird, wie folgende Tabelle zeigt :

Thiere	Schwungfedern 1r Ordnung			Schwungfedern 2r Ordnung			Schwanz- und Bauchfedern		
	In 100 Subst.			In 100 Subst.			In 100 Subst.		
	Asche	Kieselerde	In 100 Asche Kieselerde	Asche	Kieselerde	In 100 Asche Kieselerde	Asche	Kieselerde	In 100 Asche Kieselerde
1) Schleiereule	5,14	2.52	49	2,26	1,01	44	1,35	0,54	40
2) Waldkauz	1,41	0,39	27	1,37	—	—	1,62	0,46	29
3) Bussard	2,19	0,51	23	1,18	0,41	35	0,75	—	—
4) Grünspecht	2,19	0,62	28	2,15	0,76	35	2,41	0,93	38
5) Saatkrähe	4.00	1,70	42	3,37	1,66	50	4,83	1,95	38
6) Truthahn	6,79	1,69	25	2,76	0,89	32	3,75	0,83	22
7) Haushahn	7,43	3,71	50	1,76	0,26	15	4,18	1,19	28
Mittel	4,16	1,59	35	2,12	0,71	30	2,69	0,84	28

Nach den Ergebnissen dieser Versuche dürfte es kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dafs die Kieselerde als ein wesentlicher Bestandtheil der Federn angesehen werden mufs, dessen Menge übrigens von sehr mannigfachen Verhältnissen abhängt.

In dem werdenden Knochen, d. h. dem Knorpel, ist die Knochenerde sehr untergeordnet, und in ähnlicher Weise verhält sich die Kieselerde zur werdenden Feder. Wie mit der weitern Entwicklung des Knochenknorpels immer mehr und mehr anorganische Bestandtheile abgelagert werden, so nimmt auch die Menge der Kieselerde nach und nach in den Federn zu. Dafs sie aber in löslicher Form in das Blut gelangt und assimilirt wird, dafür spricht schon die Beobachtung Henneberg's, der die Kieselerde im *Wasserauszug* der Asche des Hühnerbluts fand.

Es liegt aber nun die Frage nahe, ist die Kieselerde, ähnlich wie Knochenerde, Eisen und andere Bestandtheile, im *Ei* schon enthalten, oder wird sie erst bei weiterer Entwicklung des Embryo durch die Nahrung von aufsen zugeführt?

Folgender Versuch dürfte diese Frage der Lösung näher bringen.

Von einem *Hühnerei* wurde das *Eiweifs* (geronnen) bei 120° getrocknet und verbrannt.

3,857 Grm. gaben 0,184 Asche, wovon eine höchst zweifelhafte Spur Kieselerde, dagegen enthielt die Asche kohlensaure Salze.

In 100 : 4,77 Asche.

Das *Eigelb* wurde durch Behandlung mit Alkohol und Aether vom Eieröl getrennt, bei 120° C. getrocknet und ebenfalls verbrannt.

2,589 Grm. (alles) gaben 0,109 Asche, aber keine nachweisbare Kieselerde, dagegen enthielt die Asche sehr viel Eisen, während die Asche vom Eiweifs eisenfrei war.

In 100 : 4,21 Asche.

Da nun aber der Vogelembryo in der Regel bereits Spuren von Befiederung zeigt, so scheint es fast, als könnten die jüngsten Flaumfedern ohne Mitwirkung der Kieselerde entstehen, und sey dieselbe nur zur weiteren Entwicklung der Feder nothwendig.

Versuche, die ich über Assimilation der Kieselerde im Organismus der Vögel angestellt habe, sprechen jedenfalls dafür, dafs nicht alle Kieselerde der Nahrung mit den Excrementen wieder davon geht, sondern ein Theil davon im Organismus zurückbleibt und assimilirt wird, wenn auch die folgenden Zahlen *scheinbar* dagegen sprachen.

Am 29. Sept. v. J. wurde eine junge Taube in einen Kasten gesperrt, dessen Construction eine vollständige und reinliche Aufsammlung der Excremente gestattete, und bis zum 7. October mit Hirse gefüttert. Die Gesammtmenge des in dieser Zeit verzehrten Hirse betrug 174,138 Grm. im lufttrocknen Zustande, auf bei 110° C. getrocknete Substanz berechnet aber 145,86 Grm. *). 3 Versuche mit diesem Hirse angestellt, ergeben 3,56 pC. Asche im Mittel, und 1,26 $\dddot{Si}$ (bei 120° C. getr. 1,52 pC. $\dddot{Si}$).

---

*) Mit diesem Hirse angest. Versuche ergeben: 16,65 pC. Aq.
16,42 „ „
15,66 „ „
} Mittel 16,24 pC.

Es waren sonach in den verbrauchten 174,138 Grm. Hirse (lufttrocken) 1,4586 Grm. (schwach getrocknet).

Im Mittel : 5,193 Asche,
2,220 Kieselerde,
28,280 Grm. Wasser (lufttrocken).

Vom 7. bis 10. October wurde die Taube noch im Kasten gelassen, erhielt aber keinen Hirse mehr, sondern Milch und Milchbrod. Diefs geschah defshalb, um sicher zu seyn, nicht etwa durch *verzögerte* Excretion einen Verlust zu erleiden, was sehr wahrscheinlich geschehen wäre, hätte man das Thier alsbald aus dem Kasten genommen.

Am 10. October wurden die Excremente sorgfältig gesammelt und gewogen. Im lufttrocknen Zustande betrug ihr Gewicht

65,34 Grm.
bei 110° C. 55,97 „
der Wassergehalt war sonach 9,37 „

Zwei Versuche ergaben im Mittel einen Aschengehalt von 12,05 Grm. auf 100° getrocknete Substanz.

In den Excrementen betrug sonach die Asche 6,74 Grm.

Die Menge der Kieselerde betrug im Mittel aus zwei Versuchen in 100 Thln. 3,97 Grm.

In den Excrementen waren sonach 2,22 Grm. Kieselerde *).

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit den durch die Analyse der Nahrung gelieferten, so ergibt sich, dafs mit den Excrementen mehr Aschenbestandtheile austrocknen, als durch den Hirse zugeführt wurden. Durch einen sonderbaren Zufall ferner ist die Ziffer der Kieselerde in der Nahrung und den Excrementen absolut gleich.

Ziehen wir aber in Erwägung, dafs das Thier, nachdem es keinen Hirse mehr erhielt, noch 3 Tage im Kasten gelassen,

*) Diese Versuche wurden nach dem von Fresenius (quant. Anal. d. Asch. S. 406) angegebenen Verfahren ausgeführt.

und das während dieser Zeit Excernirte mitgewogen und verbrannt wurde, so wird uns das unbedeutende Plus von 1,507 Grm. anorganischer Bestandtheile um so eher zu dem entgegengesetzten Schlusse wie zu dem *scheinbaren* dringen, wenn wir die Resultate des sogleich zu erwähnenden Versuches berücksichtigen.

Während der drei Tage wurde das Thier mit Milch und Milchbrod gefüttert; wenn nun auch diese Nahrung voraussichtlich nicht bedeutende Mengen von Kieselerde enthalten kann, so ist doch, wie aus dem folgenden Versuche mit Bestimmtheit sich ergibt, Kieselerde darin enthalten, und es hätte sonach der Kieselerdegehalt der Excremente jedenfalls höher ausfallen müssen, wenn nicht etwas assimilirt worden wäre.

Diese Betrachtungen erhalten in Folgendem eine definitive Bestätigung:

Eine Taube wurde in demselben Kasten 8 Tage lang mit Milch und Milchbrod gefüttert und die gesammelten Excremente untersucht.

0,858 Grm. der bei 110° getrockneten Excremente gaben 0,137 Asche, woven 0,006 $\ddot{Si}$.

In 100 : 15,96 Asche,
0,69 Kieselerde.

Ein zweiter Versuch, den ich anstellte, um die in einer gewissen Zeit excernirten *absoluten Mengen* von anorganischen Salzen und Kieselerde bei Milch- und Milchbrodnahrung zu bestimmen, um sie mit den durch den ersten Versuch gelieferten Resultaten näher zu vergleichen, verunglückte, indem das Thier nach 14 Tagen plötzlich todt gefunden wurde, nachdem es, wie sich aus dem Aussehen des Kastens ergab, am galligen Diarrhöe gelitten hatte. Das Thier sowohl, als auch der Kasten, war über und über grün beschmiert. Die Obduction ergab grüne Färbung des ganzen Darmcanals und Gallenerguſs in den Magen.

Wegen des Kieselgehalts der Equisetaceen werden dieselben

bekanntlich zum Scheuern metallener Geschirre, sowie zum Poliren von Holz und Horn gebraucht. Es ist defshalb nicht uninteressant, dafs Asche von Vogelfedern schon seit langer Zeit einen Bestandtheil verschiedener Recepte zu Polirpulvern ausmacht.

Haare.

Da Federn und Haare sowohl bezüglich ihres histologischen, als auch chemischen Characters verwandte Gebilde sind, so war es von Interesse, auch hier die Verhältnisse der Kieselerde zu verfolgen.

Die Aschenbestandtheile sind zwar schon mehrfach bei den Haaren untersucht worden, ohne dafs jedoch die darin aufgefundene Kieselerde bezüglich ihrer Menge eine sonderliche Berücksichtigung erfahren hätte. So gibt Vauquelin nur kurz an, dafs das Haar 1½ pC. seines Gewichts einer gelben oder braungelben Asche liefere, welche Eisenoxyd und eine Spur von Manganoxyd, und Kalksalze von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure, nebst einer Spur von Kieselerde enthalte. Laer, dem wir die neuesten Untersuchungen über die Haare verdanken *), hat den Aschenbestandtheilen gröfsere Aufmerksamkeit geschenkt, aber die Kieselerde nicht für sich, sondern mit phosphorsaurem Kalk als unlösliche Theile der Asche bestimmt.

Ich lasse nun meine Versuche folgen, die, wie ich bereits im Eingange dieser Mittheilung erwähnte, umfassender geworden wären, hätte sich nicht bei den Haaren bald ein ziemlich constantes Mengenverhältnifs der Kieselerde herausgestellt.

Das Verfahren war dasselbe, wie bei den Federn, mit Ausnahme der Schafwolle, wo ich das von Fresenius (quant. Anal. S. 406) angegebene aus bald zu erwähnenden Gründen einschlagen mufste.

*) Diese Annalen. Bd. XLV. S. 147.

Kaninchen. Lepus cuniculus.

1,476 Grm. weifser Haare gaben 0,042 Asche, wovon 0,005 Kieselerde. Asche = 2,88 pC. — 0,34 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 11,8 $\dddot{Si}$.

Ochse. Bos Taurus.

1,1375 Grm. Haare gaben 0,0555 Asche, wovon 0,006 Kieselerde. Asche = 4,83 pC. — 0,52 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 10,8 $\dddot{Si}$.

Pferd. Equus Caballus.

1,167 Grm. schwarzer Pferdehaare gaben 0,017 Asche, wovon 0,0025 $\dddot{Si}$. Asche = 1,46 pC. — 0,21 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 14,6 $\dddot{Si}$.

Reh. Cervus capreolus.

0,520 Grm. grauweifser Rehhaare gaben 0,037 Asche, wovon 0,003 Kieselerde. Asche = 7,11 pC. — 0,57 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 8,10 $\dddot{Si}$.

Bock. Capra Hircus.

1,638 Grm schwarzer Barthaare gaben 0,032 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 1,95 pC. — 0,18 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 9,37 $\dddot{Si}$.

Diese Asche war sehr eisenreich, schwer gar zu brennen, und enthielt kohlensaure Salze.

Hund. Canis familiaris.

1,417 Grm. gelber Haare gaben 0,032 Asche, wovon 0,004 Kieselerde. Asche = 2,25 pC. — 0,28 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 12,5 $\dddot{Si}$.

0,155 Grm. Asche von Haaren desselben Hundes gaben 0,020 Kieselerde. In 100 Asche 12,91 $\dddot{Si}$.

Schaf. Ovis aries.

Da es auf keine Weise gelang, die Schafwolle mechanisch und durch Waschen von allem Sande und Unrath zu reinigen,

so befolgte ich hier das mehrfach erwähnte, von Fresenius bei der Analyse der Aschen mitgetheilte Verfahren.

Die Wolle wurde nämlich zu Asche verbrannt, mit Salzsäure erwärmt, zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, und auf einem gewogenen starken Filter gesammelt. (Kieselerde, Sand und Kohle.) Der Rückstand wurde dann mit reiner Kalilauge gekocht, filtrirt und im Filtrate die Kieselerde durch Salzsäure ausgeschieden u. s. w.

15,32 Grm. Schafwolle gaben 0,945 Asche mit Kohle und Sand,
„ „ „ „ 0,450 Kohle und Sand,
„ „ „ „ 0,495 reine Asche,
„ „ „ „ 0,041 Kieselerde.

Asche = 3,23 pC. — 0,29 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 8,28 $\dddot{Si}$.

Meerschweinchen. Cavia cobaja.

1,222 Grm. Haare gaben 0,016 einer zarten Asche, wovon 0,0015 Kieselerde. Asche = 1,31 pC. — 0,12 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 9,37 $\dddot{Si}$.

Menschenhaare.

2,223 Grm. braune Kopfhaare gaben 0,035 Asche, wovon 0,005 Kieselerde. Asche = 1,57 pC. — 0,22 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 13,89 $\dddot{Si}$.

0,979 Grm. Barthaare vom selben Individuum gaben 0,009 Asche, wovon unwägbare Spuren von Kieselerde. Asche = 0,92 pC.

Graue, (resp.) *weiſse Menschenhaare.*

1,744 Grm. gaben 0,021 Asche, wovon 0,002 Kieselerde. Asche = 1,20 pC. — 0,11 pC. $\dddot{Si}$. Aschenprocente 9,52 $\dddot{Si}$.

0,100 Grm. rothgelbe, flockige Asche von denselben Haaren gaben 0,012 Kieselerde. In 100 Asche 10,2 $\dddot{Si}$.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daſs auch hier die Menge der Kieselerde bedeutender, als man sie bisher angenommen,

dafs sie constanter erscheint, als bei den Federn, unabhängig von der Nahrung, und in einem ähnlichen Verhältnisse zu den übrigen Aschenbestandtheilen steht, wie bei den Wasservögeln. Ein Unterschied zwischen braunen und weifsen Menschenhaaren, in Bezug auf den Kieselerdegehalt, stellte sich nicht heraus.

Folgende Tabelle verdeutlicht das Gesagte :

Thiere und Mensch	In 100 Thln. Haaren		In 100 Thln. Asche
	Asche	Kiesel-erde	Kieselerde
1) Kaninchen	2,88	0,34	11,8
2) Ochse	4,83	0,52	10,8
3) Pferd	1,46	0,21	14,6
4) Reh	7,11	0,57	8,1
5) Bock	1,95	0,18	9,4
6) Hund	2,25	0,28	12,5
7) Schaf	3,23	0,29	8,3
8) Meerschweinchen	1,31	0,12	9,4
9) Menschenhaare :			
„ bart	0,92	—	—
braune Kopfhaare	1,57	0,22	13,89
weifse „	1,20	0,11	9,52
Mittel aus allen Versuchen .	2,60	0,28	10,8

Ueber die Transsudation im Thierkörper;

von Dr. *C. Schmidt* in Dorpat.

Es könnte überflüssig erscheinen, die Zahl vorhandener Analysen normaler und krankhafter Secrete noch um etliche zu vermehren, führte nicht jede zur Beantwortung bestimmter Fragen angestellte Untersuchungsreihe auch auf beschränkterm Gebiete zu allgemeinen Gesichtspuncten. Die Diffusionsgesetze bei Transsudation seröser Fluida in pathologischen Fällen bieten ein solches Problem, dessen Lösung für die Physiologie von einigem Interesse ist. Einige zu diesem Endzweck angestellte Unter-

suchungsreihen führten mich auf Sätze, die bei Vergleichung mit den vorliegenden anderweitig erhaltenen Resultaten und einigen frühern eignen Analysen normaler Secrete das Zusammenfassen in klärere Gesichtspuncte gestattete. Bevor ich sie der wissenschaftlichen Prüfung vorlege, sey es mir gestattet, einige Bemerkungen über Form und Function der secernirenden Apparate vorauszusenden.

Man pflegt in der Physiologie die Drüsen schlechthin als *Filtra* zu bezeichnen, d. h. als Filzgewebe zur Trennung relativ-fester von flüssigen Theilen. Diese Parallele wäre als *Bild* ganz passend, wenn:

1) die Secrete aus Blutserum, und

2) der secernirende Apparat nur aus einem Maschennetz verfilzter Fasern bestände.

Beides ist indefs nicht der Fall; es kann obiger Vergleich daher einer strengen Experimentalkritik nicht genügen.

Kein einziges der bekannten Secrete zeigt nämlich die Zusammensetzung des Serums. Von denen der zusammengesetztern Drüsen: Niere, Fiber, Hode, Speicheldrüsen, ist es längst bekannt, aber auch die s. g. serösen Ausschwitzungen, in pathologischen Fällen excessiv gesteigert, besitzen nie die fragliche Constitution; ihr Gehalt an Albuminaten erreicht im Moment der Durchschwitzung wahrscheinlich *nie* den der Blutflüssigkeit.

Der secernirende Apparat endlich ist in einfachster Form das *Capillargefäfs*. Es besteht bekanntlich aus einem nach innen mit einer Epithelienschicht ausgekleideten Bindegewebsrohr. Complicirter wird die Structur durch Umlagerung mit secernirenden Zellschichten an der Aufsenfläche, die wir nach der Verschiedenheit des Secrets als *seröse* oder *Schleimhäute* bezeichnen; am complicirtesten endlich in den eigentlich sogenannten *secernirenden Drüsen* durch jenen Mantel von Bindesubstanzröhren mit verschieden gestalteten Erweiterungen, die wir in der Niere als Nierencanälchen und den Malpighischen Gefäfsknäueln an-

liegende Divertikel, in der Leber als Gallencanälchen und umschliefsende Bindesubstanz der Leberläppchen bezeichnen.

Physiologisch lassen sich die secernirenden Apparate also in drei Categorieen bringen :

Form.

I. Einfache Zellschicht von einem Bindegewebsrohr bekleidet:

Capillaren.

II. Der vorige Apparat mit Aufsenmantel frei liegender Zellschichten :

a) Flach ausgebreitet :

α) *Seröse Membranen.*

β) *Amnioshaut.*

γ) *Scheimhautepithelien.*

b) Sackförmig eingestülpt :

Schleimdrüsen.

III. Apparat II mit einem Mantel von Bindesubstanz (eigentlich sogenannte Secretionsdrüsen) :

α) *Eierstock, Hode.*

β) *Speicheldrüsen.*

γ) *Leber.*

δ) *Nieren.*

Entsprechende Function.

I. Zurückhalten eines Theils der Albuminate, Durchlassen der andern Parthie mit *allen diffusionsfähigen Salzen* :

Capillarsecrete;

pathologisch gesteigert als Hirn- und Hautwassersucht (Oedem).

II. α) Zurückhalten eines Theils der Albuminate; Durchlassen von Harn-, Gallenbestandtheilen und Salzen *im Verhältnifs des Serums;*

Secret der serösen Membranen

β) Zurückhalten eines Theils der Albuminate und der

Gallenbestandtheile, Durchlassen des Harnstoffs und der Salze des Serums (Wöhler Ann. LVIII, 98) :

Amnios fluidum.

γ) Zurückhalten des kleinsten Theils der Albuminate, jedoch aller Gallen- und Harnstoffe; lebhafter Zellbildungsprocefs, dessen Producte (unvollkommen : Schleimkörper, vollkommen : Epithelialzellen), nach aufsen abgestofsen :

Secret der Schleimhäute.

III. α) Zurückhalten der Gallen- und Harnbestandtheile, Durchlassen der Albuminate und Salze; lebhafter Zellbildungsprocefs :

Ei, Sperma.

β) Zurückhalten des gröfsten Theils der Albuminate, der Gallen- und Harnbestandtheile plus eines Theils der Salze :

Speicheldrüsensecret.

(wahrscheinlich gehören *Magensaftdrüsen* und *Pancreas* hierher).

γ) Vollständiges Zurückhalten der Albuminate und Harnstoffe, Durchlassen der Gallenbestandtheile und *Salze im constanten Verhältnifs des Serums* :

Secret der Leberzellen (schleimfreie Galle).

δ) Vollständiges Zurückhalten der Albuminate und Gallenbestandtheile, Durchlassen aller Harnstoffe, und jedes, die Normalconstitution (Diffusionsverhältnifs in Betreff der Blutzellen) des Serums überschreitenden, in den Kreislauf gelangten Ueberschusses an Salzen :

Excret der Nieren.

Die *pathologischen* Veränderungen der *Form* sind entweder *rein quantitative* : Hypertrophie oder Atrophie der Bindesub-

stanz, der Fettzellen; oder zugleich *qualitative*: Ablagerungen fremder Substanzen (Fibrinexsudat-, Concrementbildung).

Die correspondirenden *Functionsanomalien* dem entsprechend entweder *rein quantitativ*: Wassersuchten, Speichelflufs, Mangel und Ueberflufs der Gallen- und Harnsecretion; oder *quantitativ und qualitativ zugleich*: seröse Exsudate mit Harn- und Gallenstoffen, Albuminurie, Zuckerharnruhr, harn- und gallehaltiger Speichel.

Die meisten dieser pathologischen Form- und Functionsanomalien endlich sind Folgen localer Hemmungen des Kreislaufs und der Aenderung des Elasticitätsmoduls der Gefäfswände (Producte der Hyperämie und Entzündung).

Das Gesetzmäfsige der Functionen dieser Apparate nun läfst sich in folgende Sätze bringen:

1) Bei jeder Transsudation *innerhalb* des Organismus bleibt der *Salzgehalt* des durchgetretenen serösen Fluidums unabhängig von der anatomisch-histologischen Structur des secernirenden Organs durchaus constant und zwar *gleich dem des Blutserums*. Bei Transsudation nach *aufsen* (Harn, Speichel) ist letzterer gröfser oder geringer.

2) Der *Eiweifsgehalt* dagegen ist wesentlich eine Function der Structurverhältnisse des secernirenden Apparats, plus der chemischen Constitution und dem dadurch bedingten Attractionsvermögen für organische Substanzen, namentlich *Albuminate*, daher *stets geringer*, als der des entsprechenden Blutserums.

3) Für *dasselbe Secretionsorgan* bleibt das Diffusionsverhältnifs bei *verschiedenen Individuen* unter analogen Umständen *dasselbe* (vergl. im Folgenden die Tabelle 3 der Hirncapillaren).

4) Bei *mehrfach hintereinander* erfolgter Transsudation in *demselben Individuum* bleibt die Constitution des durchgetretenen Fluidums *dieselbe* (vergl. die folgenden Tabellen 1 und 2, a und b.)

5) Der relative Gehalt an Albuminaten ist *constant* bei

den Secretionen der *Pleura* am *gröfsten*, der *Choroidalplexus* und *Hirncapillaren* am *kleinsten;* in absteigender Reihe nämlich: *Pleura*, *Peritonaeum*, *Haut*, *Hirn*.

Natürlich kommen in Betreff der Salze nur die *noch diffusionsfähigen*, d. h. *gelösten* Salze in Betracht. Die durch spätere Wiederaufnahme des lösenden Mediums in den Kreislauf (Resorption) in besondern Fällen zurückbleibenden Kalk- und Magnesia-Phosphate und Carbonate fallen als mortificirte Rückstände aus der Gleichung.

Ich habe diese Verallgemeinerungen *eigner* Untersuchungen mit der sehr bedeutenden Zahl bis jetzt vorliegender *fremder* verglichen und bestätigt gefunden; die wenigen unerheblichen Ausnahmen gestatten, wo die Mittheiluug detaillirter ist, meist eine einfache Erklärung. Eine Zusammenstellung des ganzen vorhandenen Materials würde hier natürlich zu weit führen; ich habe für die beispielsweise Parallele der nachfolgenden 3. Tabelle als Typen solche gewählt, die mit der überwiegenden Mehrzahl analoger Fälle übereinstimmten, in der 4. Tabelle Durchschnittswerthe mitgetheilt.

Der *erste* und *zweite* Satz mufs sich in solchen pathologischen Fällen am schlagendsten erweisen lassen, wo in demselben Organismus binnen wenigen Tagen, also bei nahebei derselben Constitution des Blutserums, gleichzeitig Transsudation durch die verschiedensten Organe erfolgt, z. B. Hirn-, Brust-, Bauch- und Hautwassersucht; ich habe auf der 1. Tabelle 3 eigne Untersuchungsreihen der Art untereinander, auf der 3. in den 2 ersten und der letzten Rubrik dieselben mit fremden zusammengestellt. Der erste Fall dieser Tabelle kann zugleich als Beleg des 4. Satzes dienen, indem 1, a die Zusammensetzung der 4 *Wochen vor dem Tode* durch Paracenthese des Brustkorbs entleerten, 1, b nebst den übrigen der 24 *Stunden nach demselben* bei der Section sorgfältig aufgesammelten Transsudationsproducte darstellt. Das so erhaltene Fluidum der Bauch- und

Hirnhöhle enthielt etwas Blut beigemengt, was den Salz- und Albuminatgehalt erhöhen mufste, die Bestimmungen der 2. und 3. Untersuchungsreihe dieser Tabelle sind als richtigere Mittelwerthe zu betrachten.

Als Beleg des *dritten* und *vierten* Satzes schien mir der sogenannte chronische Wasserkopf (Hydrocephalus chronicus) der Kinder am geeignetsten, da die unglücklichen Geschöpfe selbst eine mehrmalige Punction als Palliativmittel ohne wesentliche Störung des *vegetativen Lebens* überdauern, und das Fluidum, fast reines Salzwasser, immer frei von Blutbeimengungen erhalten wird. Der so gelieferte Beleg des 3. Satzes durch Zusammenstellen von Berzelius's und Mulder's Resultaten mit den meinigen in der dritten Rubrik der 3. Tabelle, und der des 4. durch letztere auf der 2. Tabelle allein, ist überraschend frappant.

Der 5. *Satz* endlich ergiebt sich übersichtlich aus der dritten Tabelle *).

I. *Ansammlung seröser Flüssigkeit im Pleurasack, Entleerung durch den Troicart (1, a), nach 4 Wochen allmählige Wiederansammlung, allgemeine Wassersucht, Tod (1, b; 2; 3; 4. — 2 und 3 bluthaltig).*

	Thorax		Bauchhöhle	Herz	Hirnhöhle
	1,a	1,b	2	3	4
A. Albuminate	26,1	28,1	11,3	3,6	8,0
Diffusionsfähige, feuerbeständige Salze	7,7	7,6	9,8	7,7	8,5
B. Salzgehalt	8,5		8,1	8,0	7,8
C. „	7,9		8,2	7,6	8,3.

*) Die Beispiele sind Scherer's vorzüglicher *„chemische und mikroscopische Untersuchungen zur Pathologie. Heidelberg 1843"*, Untersuchung XXXVII, XL u. XLI, und Simon's medicinischer Chemie Bd. II, S. 581—582 entnommen; ich habe zur Vergleichung die sorgfältigen Zusammenstellungen Lehmann's und Scherer's in ihren Jahresberichten, Simon's *med. Chemie*, die *London medical Gazette*, Forbes's *Medical Review*, die *Archives générales de Médecine* und Guérin's *Gazette médicale* benutzt.

II. *Chronischer Wasserkopf eines Kindes: 2malige Punction während des Lebens; b, 4½ Monate nach a.*

	a	b
Albuminate und unbestimmte organische Materien	1,8	1,8
Diffusionsfähige Salze	8,8	8,4.

III. *Zusammenstellung der Resultate mit denen Anderer.*

	Pleura				Peritonäum			
Albuminate	49,8	52,8	26,1	28,5	34,6	20,0	8,4	11,3
Salze	7,9	7,4	7,7	7,6	7,2	8,6	8,0	9,8
	Scherer.		Schmidt		Scherer.		Simon.	Schmidt.

	Subcutanes Bindegewebe		Chloroidalplexus		a	b
Albuminate	7,0	3,6	1,76	0,5	1,8	1,8
Salze	9,1	7,7	7,4	7,0	8,8	8,4
	Simon.	Schmidt.	Berzelius.	Mulder.	Schmidt.	

IV. *Zusammenstellung normaler und pathologischer Transsudate mit Blutserum.*

		Organische Subst.	Salze
A. Normale	Schleim (Uterus, Gallenblase, Bronchien, Highmorshöhle)	50—60;	8—9
	Amniosflüssigkeit	2—3 ;	9
	Galle	60—80;	8—9
	Lymphe, Chylus (duct. thoracicus) .	20—60;	6—7
B. Pathologische (aufser den obenerwähnten)	Eiter (löslicher Theil)	20—50;	8—9
	Hydatiden	20—50;	8—9
	Balggeschwülste	40—60;	8—9
	Eierstockswassersuchten	50—70;	7—9
C. *Blutserum*, normal und pathologisch . .		60—80;	7—9

Ein passenderes *Bild* für den Secretionsprocefs mit Berücksichtigung der Formverhältnisse, als das des gewöhnlichen Filters bietet das *Taylor'sche Kohlenfilter* einer Rübenzuckerfabrik, d. h. ein *Längs-* und *Querfasergewebe*, dessen Wände mit einer grofsen Anzahl kleiner *Kohlenzellen* bedeckt sind. Zu beson-

dern Zwecken pflegt man mittelst der *Druckpumpe* einen *Flüssigkeitstrahl* durchzutreiben. Die Zucker-, Farbstoff- etc. Lösung des rohen Zuckerstoffs ist das Blut; der *Zucker ersterer* entspricht den *diffusionsfähigen Salzen* des *Serums;* die andern Stoffe werden mehr oder weniger vollständig zurückgehalten, diese treten durch. Der cylindrisch-konische Gewebsschlauch repräsentirt die Gefäfswand, in einfachster Form das Bindesubstanzrohr des Capillargefäfses, die Kohlenzellen das auskleidende Epithelium. Beide letztgenannte besitzen ein eigenthümliches Attractionsvermögen *) für gewisse Substanzen, dergestalt, dafs, wenn Lösungen verschiedener Stoffe a, b, c, d auf dieselben gebracht werden, a und b durchläuft, c und d aber zurückgehalten wird. Für die serösen und Schleimhäute, wie für die Einstülpungen letzterer (Schleimdrüsen) wäre dieser gewebte Faserschlauch innen und aufsen mit porösen Zellschichten von verschiedenem Attractionsvermögen bekleidet, für die zusammengesetztesten Drüsen der dritten Categorie endlich noch mit einem zweiten Gewebsschlauch concentrisch umschlossen.

---

*) Ich gebrauche den Ausdruck nur in Ermangelung eines bessern. Diese Form der Molecularattraction, eine Mittelstufe zwischen Adhäsion und Affinität, ermangelt, so alltäglich sie uns entgegentritt, einer passenden Bezeichnung. Sie ist mehr, als *Adhäsion,* und doch trage ich noch viel gröfseres Bedenken, *chemische Verwandtschaft* zu statuiren, wo sich das Gesetz multipler Proportionen nicht mit Sicherheit durchführen läfst. Ein halber Atmosphärendruck mehr, reines Wasser statt Zuckersaft, und die Kohlenzelle giebt Salz und Farbstoff ab; ein wenig Jodlösung, Alkohol, Siedhitze, und die in Essigsäure aufgeschwollene Epithelialzelle schrumpft auf's ursprüngliche Volum ein.

Möglich, dafs hier Berthollet's Gesetz der *Massenwirkung* in der Art eintritt, dafs die Anziehung proportional den *Massendifferentialen,* d. h. den Würfeln der *Atom*halbmesser ist, sich also, letztere gleich ϱ, ϱ' ϱ'' u. s. w. gesetzt, verhielten, wie $\varrho^3 : \varrho'^3 : \varrho''^3$ u. s. w. Berthollet's Gesetz gewinnt für diesen Fall den einfachen Ausdruck: „Die Molecularattraction ist umgekehrt proportial dem Atomvolum" (im Sinne Kopp's).

Bis zur Lösung des Inhalts der Blutzellen mit Wasser verdünntes Blut, ein intensiv karmoisinrothes Fluidum, läuft wasserklar durch's Kohlenfilter, sie enthält die Serumsalze, aber keine Spur von Albuminaten: Eiweifs und Farbstoffe bleiben in der Kohlenzelle.

Selbst das der Drüseneinstülpung zu Grunde liegende Princip der Flächenvermehrung findet in unserm Gleichnifs sein Analogon. Der rationelle Zuckerfabrikant nimmt statt *eines* gröfsern Kohlenfilters, deren 4 6 engere und steckt sie in einen Kasten von *schlechten Wärmeleitern* (stagnirende Luftschicht, Holzwand, entsprechend dem die Secretionsapparate umlagernden Fett, der Bindesubstanz und Cutis), um das den Filtrir- (Secretions-) Procefs beeinträchtigende rasche Erkalten zu vermeiden.

Chemische Untersuchung der Krappwurzel;

von *Heinrich Debus*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Marburg.

Die nachstehende Abhandlung enthält die Resultate einer Untersuchung, welche ich im chemischen Laboratorium zu Marburg, unter der Leitung meines sehr geehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Bunsen, im Anfang des Jahres 1846 begonnen habe. Seitdem sind zwei Arbeiten über denselben Gegenstand, die eine von Schunck, die andere von Schiel erschienen. Ich habe um so weniger geglaubt, meine Versuche in Folge dieser Publication unterbrechen zu müssen, als dieselben zu abweichenden Ergebnissen geführt haben, und die Verschiedenheiten zwischen meinen, Schunck's und Schiel's Resultaten in Umständen ihre Erklärung finden, auf die ich unten zurückkommen werde.

Das Material, welches ich zur Untersuchung benutzte, war ein Seeländischer Krapp von der besten Sorte. Die Wurzel wurde drei bis viermal mit ihrer 15 bis 20fachen Menge Wasser ausgekocht und die Auszüge durch Flanell filtrirt. Die Flüssigkeiten zeigten sich zuletzt nur noch schwach gefärbt. Kocht man dieselben längere Zeit mit einem Ueberschufs von Bleioxydhydrat, so löst sich ein Theil dieses Oxyds auf, ein anderer verbindet sich mit den Farbstoffen zu unlöslichen rothbraunen Verbindungen. Die Extractflüssigkeit nimmt eine rein gelbe Farbe an und wird nicht mehr durch die Salze der schweren Metalloxyde gefällt.

Der erhaltene Bleiniederschlag wurde nach vorherigem sorgfältigen Auswaschen durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei die mit dem Bleioxyd verbundenen Farbstoffe sich abschieden, welche, da sie sämmtlich in Wasser schwerlöslich sind, von der Säure durch Auswaschen mit Wasser befreit werden konnten. Kocht man dieselben nun mehreremal mit Alkohol aus, so bleibt schwefelsaures Bleioxyd, gefärbt durch einen dunkelbraunen Körper zurück, während sich einige Farbstoffe auflösen. Die in der Flüssigkeit befindlichen Substanzen lassen sich in 2 Gruppen sondern, die eine (A) wird durch geglühtes Zinkoxyd aus derselben gefällt, die andere (B) nicht, über Letztere werde ich in einer spätern Abhandlung berichten.

Um die Erstere zu erhalten wird die alkoholische Lösung mit kleinen Portionen Zinkoxyd so lange geschüttelt, bis dasselbe sich nicht mehr roth färbt. Um das Zinkoxyd, welches sich schwer aus der Flüssigkeit absetzt, trennen zu können, reicht es hin, letztere einige Zeit zu kochen, wo es sich alsdann leicht ausscheidet. Die so erhaltene Zinkverbindung wurde mit Weingeist ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei sich die Farbstoffe (A) unter Lösung des Zinkoxyds abscheiden. Behandelt man dieselben nach vorherigem Auswaschen wiederholt mit Aether, so lösen sie sich theilweise

auf, theilweise bleibt ein unlöslicher brauner, harzartiger Körper zurück. Die Lösung in Aether wurde durch Zinkoxyd gefällt, wobei ein fettartiger Körper aufgelöst bleibt, gefärbt durch eine geringe Menge der Körper (B), welche aus der alkoholischen Lösung der Gruppe (A) noch anhafteten. Man zerlegt wieder durch Schwefelsäure und kocht die ausgewaschenen Farbstoffe wiederholt mit einer starken Alaunlösung aus, und zwar so lange, bis die Alaunflüssigkeiten bei längerm Stehen nach dem Erkalten nichts mehr ausscheiden. Aus dem ersten und zweiten Auszug scheidet sich eine braunrothe Substanz aus, welche bei den späteren Auszügen rein gelb wird. Dieser gelbe Körper wird zur Entfernung der in ihm enthaltenen Thonerde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der ungelöst zurückbleibende Farbstoff in kochendem Weingeist gelöst, aus welchem er bei langsamer Verdunstung der Flüssigkeit auskrystallisirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man den Farbstoff in mehreren Linien langen, prachtvoll gelblichrothen Nadeln. Diesen Körper, der saure Eigenschaften besitzt und Salze bildet, werde ich mit dem Namen Lizarinsäure bezeichnen.

Die Alaunlösungen, aus denen sich die Lizarinsäure abgesetzt hat, sind dunkelroth gefärbt, von einem Farbstoff, den man aus der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ausfällen kann, jedoch scheidet sich das Pigment erst nach 12 bis 24 Stunden vollständig ab. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um die noch in demselben enthaltene Thonerde aufzulösen, mit Wasser ausgewaschen und in seiner 150 bis 200fachen Menge Weingeist unter Erwärmen aufgelöst.

Nach 2 bis 3 Stunden scheidet sich der Farbstoff aus der Auflösung in 2 bis 3 Linien langen rothen Nadeln ab. Für diesen Körper schlage ich den Namen Oxylizarinsäure vor. Diese Säure krystallisirt viel leichter als die Lizarinsäure und läfst sich von der geringen Menge der letztern, welche noch in der Alaun-

flüssigkeit neben der Oxylizarinsäure enthalten war, schon durch die erste Krystallisation leicht trennen. Zur vollständigen Reinigung wird sie mehreremal umkrystallisirt. Die Lizarinsäure löst sich, so erhalten, sehr wenig in siedender Alaunflüssigkeit und scheidet sich bei dem Erkalten der letztern fast vollständig wieder aus, während die Oxylizarinsäure sich sehr leicht mit dunkelrother Farbe in derselben auflöst, ohne bei längerem Stehen, wenn man nicht zu wenig Alaunflüssigkeit angewandt hat, etwas auszuscheiden. Aus 20 Pfd. Krapp erhielt ich ohngefähr 4—5 Gramm der beiden Säuren. Das was bei dem frühern Auskochen der, aus der ätherischen Lösung durch Zinkoxyd gefällten Farbstoffe, ungelöst zurückbleibt, ist ein in Aether sehr leicht löslicher Körper, von dunkelrother Farbe, gemengt mit Lizarinsäure. Alle Versuche, diese Substanzen von einander zu trennen, gaben kein günstiges Resultat.

Ich habe eben erwähnt, dafs nur ein Theil der durch Zn aus der alkoholischen Lösung gefällten Körper (A) in Aether löslich ist, welcher die eben genannten Stoffe enthält. Der unlösliche Theil ist ein Gemenge von harzartigen Körpern, die ich in keiner Weise trennen konnte.

Kocht man dieselben mit Alkohol aus, so scheidet sich ein grofser Theil des Aufgelösten bei dem Erkalten der Flüssigkeit in braunen Flocken ab. Destillirt man nun einen Theil der Lösungsmittel ab, so scheidet sich eine weitere Quantität desselben aus. Ich habe von beiden so erhaltenen Substanzen Analysen angestellt, ohne jedoch für die Reinheit des untersuchten Products eine weitere Garantie zu haben, als dafs beide Analysen gleiche Resultate gaben.

Erste Abscheidung.

0,108 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,0575 Grm. Wasser.

Zweite Abscheidung.

0,172 Grm. gaben 0,412 Kohlensäure und 0,094 Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Theile Substanz :

	Erste Abscheidung	Zweite Abscheidung
Kohlenstoff	64,89	65,32
Wasserstoff	5,91	6,07
Sauerstoff	29,20	28,61
	100,00	100,00.

Die Formel : C_{60} H_{32} O_{20} verlangt :

Kohlenstoff	65,09
Wasserstoff	5,95
Sauerstoff	28,96
	100,00.

Wenn dem wässerigen Auszug der Krappwurzel durch längeres Kochen mit Bleioxydhydrat die eben genannten Körper entzogen sind, so bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche bis zur Saftconsistenz verdunstet und dann mit Weingeist versetzt wurde. Es entstand ein grauer Niederschlag in grofser Menge, welcher Bleioxyd in chemischer Verbindung enthält und unauflöslich in Wasser ist. Dieser Niederschlag enthält neben vielem Farbstoff eine Säure, die essigsaures Bleioxyd und in ihrem Ammoniaksalze auch die Salze der alkalischen Erden fällt, aber in alle diese Verbindungen von dem Farbstoff begleitet wird, welcher ihr selbst nicht durch Digeriren mit Thierkohle entzogen werden kann, doch war die Menge derselben zu gering, um ihre Eigenschaften genauer untersuchen zu können. Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich das eben betrachtete Bleisalz abgeschieden hat, enthält neben Zucker einen gelben Körper, den ich nicht rein erhalten konnte, welcher mit Salzsäure jedoch eine sehr interessante Reaction gibt. Wird seine Auflösung mit Salzsäure zum Kochen erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit grün und es scheidet sich eine dunkelgrüne flockige Masse ab, welche in Wasser und Weingeist unlöslich, mit Kali übergossen sich roth, durch Säuren wieder grün färbt und mit Salpetersäure interessante Zersetzungsproducte zu geben scheint.

I. 0,1305 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,306 Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser.

II. 0,1135 Grm, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,265 Grm. Kohlensäure und 0,0505 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,94	63,67
Wasserstoff	5,02	4,94
Sauerstoff	31,04	31,39
	100,00	100,00.

Die Formel: $C_{30}\ H_{14}\ O_{11}$ verlangt:

Kohlenstoff	63,82
Wasserstoff	4,96
Sauerstoff	31,22
	100,00.

Da es indessen nicht möglich ist diese Substanz krystallisirt zu erhalten, noch Verbindungen damit zu erzeugen, so läfst sich aus der Analyse allein keine Garantie für die Richtigkeit dieser Formel entnehmen. Eine qualitative Prüfung des wässerigen Auszugs der Wurzel auf anorganische Bestandtheile, ergab eine grofse Quantität Gyps, welche bei dem Eindampfen des Extracts bis zur Syrupconsistenz auskrystallisirt, sodann schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Chlorkalium, Kieselsäure und Thonerde.

Lizarinsäure *).

Aus Alkohol krystallisirt diese Säure bei der langsamen Verdunstung in grofsen morgenrothen Nadeln, welche leicht in Aether und Alkohol, in heifsem Wasser leichter als in kaltem,

*) Dieser Körper ist seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach mit dem von Schunck neuerdings (diese Annalen. Bd. LXVI. S. 191) genau beschriebenen *Alizarin* identisch. Die von Schunck analysirten Kalk- und Barytsalze stimmen mit der Formel:

$$C_{21}\ H_8\ O_7 + 2\ CaO \text{ und } C_{21}\ H_8\ O_7 + 2\ BaO$$

sehr gut überein:

	berechnet	gefunden	
CaO	18,6 pC.	18,3	18,6 pC.
BaO	38,5 „	38,0	38,8 „

d. R.

und schwer in siedender Alaunflüssigkeit löslich sind, aus der sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit das Aufgelöste wieder niederschlägt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Lizarinsäure mit intensiv blutrother Farbe auf, bei dem Verdünnen mit Wasser schlägt sich der Farbstoff unverändert nieder. Ihre Salze sind roth oder violett und bis auf das Kali, Natron und Ammoniaksalz in Wasser und Weingeist unlöslich. Bei dem Erhitzen schmilzt die Lizarinsäure und sublimirt in rothgelben Nadeln. Verdünnte Salpetersäure und Chlor scheinen keine Einwirkung auf dieselbe zu äufsern, von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie aufgelöst und verändert, doch konnte ich leider aus Mangel an Material das Verwandlungsproduct nicht untersuchen.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und die Substanz bei 120° getrocknet.

I. 0,1950 Grm. gaben 0,493 Grm. Kohlensäure und 0,0665 Grm. Wasser.

II. 0,2455 Grm. gaben 0,621 Grm. Kohlensäure und 0,084 Grm. Wasser.

III. 0,119 Grm. Lizarinsäure von einer andern Darstellung gaben 0,301 Grm. Kohlensäure, 0,0407 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	68,95	68,98	68,98
Wasserstoff	3,79	3,80	3,78
Sauerstoff	27,26	27,22	27,20
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel : $C_{20}\ H_{10}\ O_{6}$ gibt :

Kohlenstoff	68,70
Wasserstoff	3,81
Sauerstoff	27,50
	100,00.

Lizarinsaures Bleioxyd.

Setzt man zu einer mit Essigsäure schwach sauer gemachten alkoholischen Lösung der Lizarinsäure, eine Auflösung von

essigsaurem Bleioxyd in Weingeist, jedoch so, dafs noch etwas Lizarinsäure im Ueberschufs ist, so entsteht ein reichlicher, sehr schön violett gefärbter Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, aber löslich in einem Ueberschufs von Essigsäure und Kali ist. Diefs lizarinsaure Bleioxyd verträgt eine Temperatur von 160° ohne verändert zu werden. Nimmt man bei der Darstellung des Salzes zuviel essigsaures Bleioxyd, so ist dem Niederschlage immer etwas basisch essigsaures Bleioxyd beigemengt. Das Salz wurde vor der Analyse bei 120° getrocknet.

0,278 Grm. geglüht und das Bleioxyd durch Essigsäure ausgezogen gaben 0,1324 Grm. Bleioxyd.

I. 0,180 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,252 Grm. Kohlensäure und 0,032 Grm. Wasser.

II. 0,343 Grm. gaben 0,442 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Bleioxyd	47,62	„
Kohlenstoff	38,18	38,51
Wasserstoff	1,97	1,98.

Die Formel : C_{20} H_6 O_7 2 PbO verlangt :

Bleioxyd	47,76
Kohlenstoff	38,55
Wasserstoff	1,71.

Oxylizarinsäure.

Von der Lizarinsäure unterscheidet sich diese Säure durch ihre Leichtlöslichkeit in Alaunflüssigkeit. In kaltem Wasser ist sie schwer, in kochendem leichter löslich, Kali, Ammoniak, Natron, Aether und Alkohol nehmen die Oxylizarinsäure leicht auf. Ihre Salze verhalten sich wie die lizarinsauren und sind auch in ihren äufsern Eigenschaften fast nicht davon zu unterscheiden. Rauchende Schwefelsäure löst die Oxylizarinsäure ohne Veränderung auf, selbst bei dem Erwärmen wirken beide Säuren nicht aufeinander ein, so dafs wasserfreie Schwefelsäure fortgeht, und bei

dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unveränderte Oxylizarinsäure ausgeschieden wird; steigt aber die Temperatur bis auf ohngefähr 200°, so entwickelt sich unter Schwärzung der Flüssigkeit schweflige Säure. Die zur Analyse angewandte Säure, sowie ihre Bleiverbindung, war bei 120° getrocknet.

I. 0,140 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,340 Grm. Kohlensäure und 0,047 Grm. Wasser.

II. 0,1364 Grm. gaben 0,332 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

III. 0,129 Grm. von einer zweiten Darstellung, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,315 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	66,23	66,38	66,59
Wasserstoff	3,73	3,87	3,87
Sauerstoff	30,04	29,75	29,54
	100,00	100,00	100,00.

Der Formel : C_{15} H_5 O_5 entsprechen :

Kohlenstoff	66,67
Wasserstoff	3,70
Sauerstoff	29,63
	100,00.

Oxylizarinsaures Bleioxyd.

Was über die Darstellung und die Eigenschaften des lizarinsauren Bleioxyds gesagt ist, gilt auch für das oxylizarinsaure Salz.

0,326 Grm. gaben nach dem Glühen und Ausziehen des Bleioxyds mit Essigsäure 0,152 Bleioxyd.

I. 0,5017 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6975 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

II. 0,175 Grm. gaben 0,244 Grm. Kohlensäure und 0,0295 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	37,90	38,02
Wasserstoff	1,72	1,87
Bleioxyd	46,62	„

Nach der Formel : $C_{15}\ H_4\ O_4$ PbO erhält man :

Kohlenstoff	37,88
Wasserstoff	1,68
Bleioxyd	46,96.

Vergleicht man die Formel der Lizarinsäure mit derjenigen der Oxylizarinsäure, so sieht man, dafs zu 1 At. Lizarinsäure 1 At. Sauerstoff treten mufs, um die Elemente von 2 At. Oxylizarinsäure zu geben. Ich habe einige Versuche angestellt, um eine solche Verwandlung zu bewerkstelligen, ohne jedoch ein günstiges Resultat zu erhalten. Um diese Frage vollständig zu erledigen, stand mir leider zu wenig Material zu Gebot. Wenn man aus den Veränderungen, welchen die Krappwurzel unter Einflufs der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, schliefsen darf, so scheint es allerdings, als würde der eine Farbstoff in den andern, durch Sauerstoffaufnahme verwandelt.

In der neuern Zeit hat man ein von Robiquet angegebenes Verfahren angewandt, um in der Krappfärberei ein gröfseres Quantum Farbstoff zu gewinnen, als die bisher übliche Methode erlaubte. Man behandelt Krapp mit concentrirter Schwefelsäure, um Holzfaser und sonstige Theile zu zerstören, welche Farbstoff zurückhalten sollen. Um diese Angabe einer Prüfung zu unterwerfen, wurde Krapp wiederholt mit kaltem, hierauf mit heifsem Wasser, und zuletzt mit Alkohol so lange ausgezogen, als sich Farbstoffe extrahiren liefsen. Die Wurzel wurde hierdurch fast farblos und lieferte nach dem Behandeln mit Schwefelsäure, Auswaschen und Kochen mit Wasser, in der Flüssigkeit etwas Pectin, aber keinen Farbstoff. Hieraus geht hervor, dafs die vortheilhafte Wirkung der Schwefelsäure

eine andere seyn mufs, als die oben angegebene, und der Grund scheint mir vielmehr folgender zu seyn. Zieht man Krapp mit kaltem Wasser aus uud läfst den Auszug 24 Stunden stehen, oder erwärmt man denselben einige Stunden, wie man es bei dem Färben mit Krapp zu thun pflegt, so scheidet sich ein starker brauner Niederschlag ab, während die Flüssigkeit schwach sauer wird. Dieser Niederschlag, welcher die oben angegebenen Pigmente enthält, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löst sich aber leicht in diesen Flüssigkeiten auf, wenn er vorher mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure bis zum Kochen erwärmt wird.

Man sieht, dafs durch Behandeln der Substanz mit Säuren die nutzbaren Farbstoffe wieder löslich und von dem Körper getrennt werden, welcher ihre Ausscheidung aus der Farbflüssigkeit bedingt.

Kuhlmann nimmt im wässerigen Krappextract einen Gehalt an Aepfelsäure an, welches er dadurch zu begründen sucht, dafs ein in demselben durch Barytwasser hervorgebrachter Niederschlag eine der Aepfelsäure ähnliche organische Säure enthalten soll. Bei den Krappsorten, welche ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, ist dieser Niederschlag gefärbt und enthält nur Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Schiel hat nach Runge's Methode sogenannten Krapppurpur und Krapproth dargestellt und der Analyse unterworfen. Die oben erwähnten Körper (B) verhalten sich aber gegen Alaunlösung ähnlich wie die Lizarin- und Oxylizarinsäure und werden auch durch Schwefelsäure aus einer solchen Alaunflüssigkeit theilweise wieder gefällt, und in der That kann man aus Runge's Krapproth und Krapppurpur, durch Behandeln der alkoholischen Lösung der beiden letzten Körper, mit Zinkoxyd, die Lizarinsäure und Oxylizarinsäure abscheiden, während die Körper (B) in Auflösung bleiben. Wird die Mutterlauge der Oxylizarinsäure eingedampft, so setzt sich aus derselben ein farbloser,

gallertartiger, in Wasser unlöslicher Körper ab, der noch etwas Oxylizarinsäure eingemengt enthält. Eine Analyse von dieser Substanz gab folgendes Resultat :

0,098 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,222 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	60,78
Wasserstoff	4,87.

Wenn man die ursprüngliche Lösung der Oxylizarinsäure zu weit verdunsten läfst, so sind die Krystalle dieser Säure von der eben angeführten Substanz sehr verunreinigt, eine Thatsache, welche mit dazu beitragen würde, um die Differenzen zwischen meinen und Schiel's Analysen zu erklären.

Es haben noch verschiedene Chemiker den Krapp zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, deren Erörterung jedoch ohne Interesse seyn würde.

Soeben erhalte ich eine Arbeit über die Krappwurzel von Dr. Schunck, welche theilweise andere Resultate gegeben hat, als meine Beobachtungen. Später werde ich Gelegenheit haben, über diese Differenzen einige Worte zu bemerken.

Ueber den Ursprung und die Zusammensetzung des Condurrit's;

von Dr. med. *J. Blyth.*

(Gelesen vor der Chemical Society).

In dem Philosophical Magazin, Jahrgang 1827, beschreibt Phillips ein in dem Condurrow Bergwerk, in der Nähe von Camborne in Cornwall, aufgefundenes Mineral, dem er den Namen Condurrit gab. „Es wurde in einer Masse von einigen

hundert Pfunden gefunden, 65 Faden unter der Oberfläche des Bergwerks, allein in dem Gang oder fast unvermischt mit anderen Erzen; neben ihm lag eine Masse von gediegenem Kupfer und viel gelbes Kupfererz fand sich in dem Gange ostwärts davon; etwa 8 Faden über demselben fand sich eine geringe Menge eines grauen Kupfererzes.“ Im Allgemeinen war das Mineral bräunlich schwarz gefärbt, zuweilen zeigte es einen blauen Schein. Es beschmutzte die Finger, war zerbrechlich und liefs sich mit dem Messer schneiden, wodurch ein polirter metallähnlicher Schnitt von fast bleigrauer Farbe entstand. Faraday analysirte das Mineral und fand darin in 100 Theilen:

HO	8,987	
AsO_3	25,944	
Cu	60,498	Legirt.
S	3,064	
As	1,507	
Spur von Eisen.		

Die auffallende Zusammensetzung dieses Minerals, das nach der Ansicht von Faraday nur ein mechanisches Gemenge wäre, veranlafste mich, die Analyse zu wiederholen. Es standen mir hierbei einige sehr schöne Stücke des Minerals zu Gebote, welche ich der Güte der Hrn. Warrington und Tennant verdanke. Ich habe die Untersuchung schon vor sehr langer Zeit begonnen, wurde aber durch meine Verhältnisse genöthigt, sie liegen zu lassen. In der Zwischenzeit erschienen die Analysen von Kobell und Rammelsberg, die wesentlich von meinen Resultaten abwichen und ich setzte daher die Untersuchung, sobald es mir möglich war, wieder fort.

Eine sorgfältige Prüfung überzeugte mich bald von der Richtigkeit der Ansicht Faraday's, dafs das Mineral nur ein Gemenge sey. Die von mir analysirten Stücke besafsen eine bräunlich-schwarze Farbe, mit einem blauen Schein auf der Oberfläche, waren sehr zerbrechlich und beschmutzten leicht

die Finger. Durch Schneiden mit einem Messer oder durch Reiben mit einem harten Körper nahm die Oberfläche eine gewisse Politur an. Einige Stücke waren mit fremden Substanzen vermischt, welche in der Masse vertheilt waren. Die reineren Stücke bestanden aus Klümpchen von bläulichem Schein auf der Oberfläche und von gleichförmig bräunlich schwarzer Farbe im Innern; zuweilen fand sich auf der Oberfläche eine dünne Schichte einer gelblich aussehenden Substanz, die in sehr geringer Menge mehr gleichförmig vertheilt zwischen den einzelnen Klümpchen sich zeigte und eine Art von Kitt bildete. Löste man die kleineren Klümpchen in Salpetersäure auf und filtrirte, so färbte sich das Filter häufig mit dieser Substanz. Das innere der grösseren Massen war vollkommen frei von derselben. Das specifische Gewicht des Minerals wechselte bei verschiedenen Proben von 4,29—4,20.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, zeigten sich reichliche Dämpfe von arseniger Säure und es blieb eine kupferfarbene metallische Kugel. Dieselben Erscheinungen zeigten sich beim Erhitzen in einer Röhre in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Wasser zog arsenige Säure aus. Nach dem Sieden mit Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure entstand mit salpetersaurem Silberoxyd ein brauner Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd und der Rückstand enthielt Kupferoxydul. Kochte man das Mineral mit kohlensaurem Natron, filtrirte und neutralisirte mit Salpetersäure, so liefs sich nun arsenigsaures Silberoxyd fällen. Durch Behandlung des gepulverten Minerals mit starker Salzsäure in der Kälte und schneller Filtration entstand mit Ferrocyankalium ein weifslicher Niederschlag mit einem starken Stich in Rosenroth, der schnell dunkler und endlich ganz braun wurde. Wenn man die Lösung indessen kurze Zeit an der Luft stehen liefs, so zeigte sich keine Wirkung auf Zusatz von Wasser, Ferrocyankalium gab einen braunen Niederschlag. Durch Anwendung von kochender Salzsäure erhielt man die-

selben Reactionen auf Kupferoxydul, der Niederschlag mit Ferrocyankalium war in diesem Falle reiner weifs, als bei der Lösung in kalter Salzsäure. Die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes wechselt je nach der Dauer des Kochens mit Salzsäure. Wenn das Kochen nicht lange fortgesetzt wird, so besteht der Rückstand aus Schwefel, Kupfer, Eisen und metallischem Arsenik. Nach längerer Dauer verschwindet sämmtliches Kupfer, Eisen und Schwefel und es bleibt nur metallisches Arsenik, das später gleichfalls aufgelöst wird. Die quantitative Prüfung zeigte daher die Gegenwart eines oxydirten und eines nicht oxydirten Theils, ersterer hauptsächlich aus arseniger Säure und Kupferoxydul bestehend, mit einer geringen Beimengung von Kupferoxyd, letzter aus Schwefelkupfer und — Eisen nebst Arsenik — Kupfer bestehend. Nach den Analysen von Faraday betrachtete Kobell die Hauptmasse des Minerals als arsenigsaures Kupferoxyd, von der Formel: $6\ CuO,\ AsO_3 + 4\ HO$. Es ist hierbei auf den unoxydirten Theil keine Rücksicht genommen. Obgleich viele Mineralien bekannt sind, welche unter ihren Bestandtheilen Arseniksäure enthalten, so kennt man doch bis jetzt noch keines mit Bestimmtheit, worin arsenige Säure vorhanden ist. Die in dem Harz, in Begleitung von Silbererzen, Arsenik und Blei gefundene arsenige Säure ist wahrscheinlich nur ein Product der Zersetzung. Der einzige in mineralogischen Werken angeführte Fall eines arsenigsauren Salzes ist eine Art von Kobaltblüthe, die beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von arseniger Säure gab, und welche man als arsenigsaures Kobaltoxydul betrachtete. Spätere Untersuchungen (Pogg. Ann. LX. S. 262) von Kersten haben indessen gezeigt, dafs dasselbe nicht eine chemische Verbindung, sondern ein blofses Gemenge von Kobaltblüthe (arsensaures Kobaltoxydul) und arseniger Säure ist, da letztere Substanz sich leicht durch Wasser ausziehen liefs. Die qualitative Prüfung zeigte, dafs diefs gleich-

falls bei dem Condurrit der Fall war. Die auf diese Art ausgezogene Menge von arseniger Säure betrug:

I.	II.	III.
13,00	12,47	13,69 pC.

Die Ansicht Thomson's scheint wahrscheinlicher zu seyn, als die von Kobell angegebene. Nach ersterem Chemiker stammt Condurrit von einer Substanz ab, welche ursprünglich auf ein Atom Schwefelkupfer drei Atome Arsenkupfer enthielt. Der durch die verschiedenen Analysen gefundene mittlere Gehalt an Schwefelkupfer scheint diese Ansicht zu unterstützen. In diesem Falle müfste indessen Schwefeleisen gleichfalls als ein Bestandtheil angesehen werden, da der Gehalt daran ebenso constant als der des Schwefelkupfers ist. Wenn wir indessen diese reichlich vorkommenden Schwefelmetalle als blofse Beimengungen ansehen, so kann man die ursprüngliche Form des Condurrit's für ein Arsenkupfer ansehen, das durch theilweise Oxydation des letzteren in die nun vorkommende Form überging. Es ist kaum möglich, die Zusammensetzung der ursprünglichen Arsenikverbindung durch die Analyse genau kennen zu lernen, weder durch die des oxydirten Theils, noch durch die des nicht oxydirten Theils für sich. Im ersteren Falle befinden sich die Bestandtheile nicht in chemischer Verbindung, und da der eine von ihnen eine gewisse Löslichkeit in kaltem Wasser besitzt, so wird die Zusammensetzung wechseln, je nachdem das Mineral mehr oder weniger der Wirkung dieses Lösungsmittels ausgesetzt war. Das Verhältnifs zwischen Arsen und Kupfer, sowohl im oxydirten als im nicht oxydirten Zustand, kann daher selbst in den am wenigsten angegriffenen Theilen nur als eine Annäherung zu den wirklich vorhandenen Mengen des ursprünglichen Arsenikmetalls angesehen werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Kupfers in kalter Salzsäure schien mir dieses Reagens das beste Mittel, die beiden Theile des Minerals von einander zu trennen. Es ist indessen sehr schwer,

die ganze Menge der arsenigen Säure in kalter Salzsäure zu lösen und die Anwendung von Wärme ist durchaus nicht zulässig. Die Menge des von kochender Salzsäure aufgelösten Kupfers hängt durchaus von der Dauer der Behandlung ab. Kocht man nämlich das durch Reduction aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoff dargestellte, feinzertheilte Kupfer mit Salzsäure, so löst sich eine geringe Menge davon als Chlorür auf und es entsteht eine farblose Lösung, welche an der Luft gelblich grün wird. $Cu_2\ Cl + H\ Cl + O = 2\ Cu\ Cl + HO$. Durch abermaliges Kochen dieses Chlorids mit metallischem Kupfer geht es wieder in Chlorür über. Dieselbe Reaction findet bei dem Arsenkupfer statt. Dreizehn Gran Kupfer, durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoff dargestellt, wurden sorgfältig mit 5 Gran metallischen Arseniks vermischt, das vollkommen frei von arseniger Säure war, und die Mischung in eine an beiden Enden etwas ausgezogene Röhre gebracht. Während ein Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet wurde, schmolz man die Röhre an beiden Enden mittelst des Löthrohrs zu und vereinigte hierauf das Gemenge der Metalle durch Anwendung von Wärme. Das hierdurch erhaltene Arsenmetall liefs sich leicht pulverisiren und besafs eine stahlgraue Farbe. Beim Kochen der Verbindung mit Salzsäure löste sich eine geringe Menge davon ohne Färbung auf und erst beim Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft wurde dieselbe gelblich grün. In der farblosen Lösung entstand durch Kali ein gelblich rother Niederschlag, durch Ferridcyankalium ein brauner, durch Ferrocyankalium ein weifser Niederschlag, der schnell durch rosenroth in braun überging. Die gelblich grüne Lösung gab nur die Reactionen von Kupferoxyd. Nach wiederholtem Kochen und Erkalten löste sich endlich das Arsenikmetall vollständig auf. Auf Zusatz von Kupferoxyd fand die Auflösung weit schneller statt. Kocht man Arsenkupfer im Ueberschufs mit einer Lösung von Kupferchlorid, so wird letzteres vollständig zu Oxydul reducirt. Durch Zusatz einer

neuen Menge von Kupferchloridlösung wird das Arsenikmetall beim Kochen vollständig aufgelöst. Dieselben Reactionen finden beim Kochen von Condurrit mit Kupferchlorid statt. Bei obigen Versuchen nimmt sowohl das Arsenik als das Kupfer Theil an der Reaction. Durch Kochen von reinem metallischen Arsenik mit Kupferchlorid habe ich eine farblose Lösung erhalten, welche nur die Reactionen des Kupferoxyduls gab. Ein Theil der Lösung wurde nach dem Kochen und Erkalten mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt, das Chlorsilber durch Filtration getrennt, worauf die Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd gab.

Rammelsberg fand, indem er den in kochender Salzsäure löslichen Theil von dem unlöslichen trennte, die Zusammensetzung des letzteren :

Cu_2S	10,85
Cu	4,16
As	13,89.

Kobell bemerkt, dafs der von ihm bei gleicher Behandlung erhaltene Rückstand aus feinzertheiltem Arsenik bestanden habe. — Die Zusammensetzung des Rückstandes hängt von der Dauer des Kochens ab. Bei den angeführten Versuchen mit künstlichem Arsenikkupfer zeigte es sich, dafs das Kupfer sich weit schneller auflöste als das Arsenik. Eine Probe Condurrit, welche zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure gekocht worden war, wurde einige Tage auf dem Sandbade stehen gelassen. Beim Auflösen der geringen Menge des gebliebenen Rückstandes in Salpetersäure fand sich, dafs derselbe nur aus Arsenik, ohne eine Spur von Kupfer bestand. Die relativen Mengen von Arsenik und Kupfer, welche Rammelsberg in dem ungelösten Theil fand, und woraus er die Formel des Arsenmetalls berechnet, das durch Oxydation den Condurrit lieferte, mufsten durch das Kochen mit Salzsäure wesentlich von

dem ursprünglichen verschieden seyn. Ein gutes Mittel zur Trennung der beiden Theile des Minerals, ohne Anwendung von Salzsäure, ist das kohlensaure Ammoniak. 0,5065 Grm. feingepulverter Condurrit wurden 20 Minuten lang mit einer starken Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, hierauf auf ein gewogenes Filter geworfen und solange rasch mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der unlösliche Rückstand wog 0,089 Grm. oder 17,57 pC. Das Verhältnifs zwischen dem löslichen und dem unlöslichen Theil war, wie sich erwarten liefs, bei keiner andern Probe dasselbe. 0,272 Grm. auf gleiche Weise behandelt, hinterliefsen 0,033 Grm. Rückstand = 12,1 pC. und 0,4175 Grm. gaben 0,101 Grm. = 24,2 pC.

Die Analyse des mittelst kohlensauren Ammoniaks getrennten unlöslichen, sowie die des löslichen Theils von 0,5065 Grm. gaben :

Löslicher Theil		Unlöslicher Theil (= 0,089)	
Cu	0,225	Cu	0,058
As	0,080	As	0,014
		Fe	0,002
		S	0,014
			0,088.

Das Verhältnifs zwischen Arsenik und Kupfer in 100 Theilen des löslichen und des unlöslichen Theils läfst sich nicht durch directe Berechnung finden, nachdem beide durch kohlensaures Ammoniak getrennt sind. Der lösliche Theil enthält aufser Arsenik und Kupfer noch andere Bestandtheile und in dem unlöslichen sind stets Schwefeleisen und Schwefelkupfer vorhanden. Die relativen Mengen müssen daher nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, als Arsenikkupfer berechnet werden. In dem löslichen Theil wurde gefunden 0,225 Kupfer auf 0,080 Arsenik, oder in 100 Theilen :

Kupfer	73,7
Arsenik	26,3.

In dem unlöslichen Theil ist dieses Verhältnifs, wenn man das Eisen als Schwefeleisen ($Fe_2\ S_3$) und den übrigen Schwefel als Schwefelkupfer ($Cu_2\ S$) in Rechnung bringt, wodurch 0,047 Kupfer als mit Schwefel verbunden in Abzug kommen,

Kupfer	0,011
Arsenik	0,047,

oder in 100 Theilen des Arsenikkupfers:

Kupfer	44
Arsenik	56.

Der Kupfer- und Arsenikgehalt des oxydirten und des nicht oxydirten Theils stehen daher nicht in gleichem Verhältnifs. Der nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak bleibende Rückstand läfst sich folglich nicht als die wahre Zusammensetzung des ursprünglichen Arsenikmetalls besitzend, ansehen. Wäre dieses der Fall, so müfste Arsenik und Kupfer in gleichem Grade der Oxydation unterworfen seyn und die relativen Verhältnisse beider Elemente müfsten in dem oxydirten und dem nicht oxydirten Theil dieselben seyn. Man wird daher wahrscheinlicher zu dem Ziele kommen und das Verhältnifs der in dem ursprünglichen Arsenikkupfer enthaltenen Bestandtheile ausfindig machen können, wenn man den ganzen Arsenik- und Kupfergehalt des Condurrit's bestimmt und von letzterem nur diejenige Kupfermenge in Abrechnung bringt, welche als Schwefelkupfer vorhanden ist. Bei dieser Art der Berechnung entsteht indessen eine Quelle des Irrthums, indem wahrscheinlich ein Theil der arsenigen Säure durch Einwirkung des Wassers weggenommen wurde, wodurch die Rechnung zu einem Arsenikmetall führen würde, das weniger Arsenik als das ursprüngliche enthielte. Die Oxydation des Schwefelkupfers kann keinen Irrthum veranlassen. Wenn die vorhandenen Schwefelmetalle, wie es wahrscheinlich der Fall ist, die gewöhnlich vorkommenden Verbindungen $Cu_2\ S + Fe_2\ S_3$ sind, so werden sich dieselben durch Oxydation in $2\ CuO\ SO_3$ und $2\ FeO\ SO_3$ umwandeln. Der ganze

Schwefelgehalt, sowohl der des oxydirten als des nicht oxydirten Theils wird auf einmal bestimmt. Die grofse Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Kupfer und Eisen würde die schnelle Entfernung derselben, im Falle sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, gestatten, bevor irgend ein bemerkenswerther Verlust an arseniger Säure durch das Wasser stattgefunden hätte. Durch Behandlung von 2 oder 3 Grammen aus dem Inneren eines Stückes Condurrit mit kaltem Wasser, habe ich nach schneller Filtration eine Flüssigkeit erhalten, welche auf Zusatz von Chlorbarium und Salzsäure nur eine äufserst schwache Trübung zeigte, so dafs der Gehalt an Schwefelsäure nicht wägbar war. Zu den folgenden Analysen wurden die inneren Theile der härtesten und gleichförmigsten Stücke von Condurrit angewendet, welche ich besafs. Die erhaltenen Zahlen lassen sich indessen nur als Annäherung zu der Wahrheit betrachten.

I. 1,665 Grm. Condurrit gaben bei der Analyse durch Auflösung in Königswasser :

Kupfer	0,9605
Arsenik	0,3690
Eisen	0,0057
Schwefel	0,0370.

Eine Probe aus einem anderen Stück wurde durch Schmelzen mit Soda und Salpeter analysirt. Die Arseniksäure wurde durch schweflige Säure reducirt, hierauf als Schwefelarsenik gefällt und gewogen und darin der Schwefelgehalt bestimmt. Es wurde erhalten aus :

II. 0,500 Grm. gaben 0,285 Grm. Kupfer und 0,1128 Grm. Arsenik.

III. 0,5065 Grm. gaben 0,283 Grm. Kupfer, 0,094 Grm. Arsenik, 0,002 Grm. Eisen und 0,014 Grm. Schwefel.

IV. Dieselbe Probe wie bei I. gab von 1,4235 Grm. 0,8335 Grm. Kupfer, 0,0043 Grm. Eisen.

V. 0,7235 Grm. gaben 0,4013 Grm. Kupfer, 0,0024 Grm. Eisen.

VI. Von derselben Probe gaben 0,745 Grm. 0,1294 Grm. Arsenik.

VII. 0,5785 Grm. gaben 0,344 Grm. Kupfer, 0,1117 Grm. Arsenik, 0,002 Grm. Eisen.

VIII. 0,480 Grm. gaben 0,292 Grm. Kupfer, 0,0954 Grm. Arsenik, 0,0007 Grm. Eisen.

Die 3 letzten Analysen wurden mit demselben sehr dichten Stück angestellt. Vier Schwefelbestimmungen, von den Proben 2, 5 und 7 genommen, gaben in Procenten: 2,22 — 2,47 — 2,31 — 2,70, im Mittel 2,42 pC. Schwefel. Der mittlere Eisengehalt derselben Proben wurde in 5 Analysen = 0,37 pC. gefunden. Die vorhergehenden Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	57,65	57,00	55,87	58,55	55,47	„	59,44	60,83	60,53
As	22,22	22,56	18,56	„	„	17,37	19,30	19,88	19,35
Fe	0,34	„	0,41	0,31	0,33	„	0,40	0,15	0,21
S	2,22	„	2,75	„	„	„	„	„	„

Faraday's Analyse gibt, wenn man die verschiedenen Elemente für sich berechnet, in 100 Theilen:

Kupfer	60,50
Arsenik	21,16
Schwefel	3,06.

In den vorstehenden Analysen waren mit demselben Stücke angestellt Nro. I und IV; mit einem zweiten Nro. II; mit einem dritten Nro. III; mit einem vierten Nro. V und VI; mit einem fünften Nro. VII, VIII und IX. Zieht man von dem ganzen Kupfergehalt denjenigen ab, der in der Verbindung $Cu_2\ S + Fe_2\ S_3$ enthalten ist, so bleiben für Arsenik und Kupfer folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V u. VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	50,05	48,69	46,38	50,80	47,04	51,21	51,77	51,67
As	22,22	22,56	18,56	22,22	17,37	19,30	19,88	19,35

oder in 100 Theilen berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V u. VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	69,25	68,33	71,42	69,57	73,03	72,62	72,25	72,75
As	30,74	31,66	28,58	30,43	26,96	27,37	27,74	27,24

Das Mittel dieser Analysen beträgt :

Kupfer 71,15
Arsenik 28,84.

Faraday's Analyse giebt, auf gleiche Weise berechnet :

Kupfer 70,11
Arsenik 29,88.

Diese Zahlen entsprechen einem Arsenikkupfer, das auf 6 Aeq. Kupfer ein Aeq. Arsenik enthält (Cu_6 As), oder in 100 Theilen :

Kupfer 71,69
Arsenik 28,30.

Dieses Arsenikkupfer besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie ein in Chili gefundenes, von Domeyko (Annales des Mines 4me sér. III. 9) analysirtes Mineral, das in beträchtlicher Tiefe in einem Bergwerk von gediegenem Silber und Kupferoxyd gefunden wurde. Es fand sich in Adern von etwa 3 Linien Dicke. „Es ist amorph, dicht, körnig, von metallischem Glanz; die Farbe des frischen Bruches gleicht dem des natürlichen Arsenikeisens, ist aber glänzender als dieses und besitzt einen gelblichen Schein, der bei längerem Luftzutritt immer brauner wird. Der Bruch ist unregelmäfsig, zuweilen unvollkommen muschlig. Beim Schneiden mit einem Messer nimmt es eine Politur wie Silber an. Es wird begleitet von arsensaurem Kupferoxydul. Niemals findet sich Kupferoxyd bei diesen Arsenikmetallen *). Die reineren Stücke fand Domeyko bestehend aus :

*) Arsenikkupfer, sowohl rein als mit Kupferkies gemischt, findet sich „dans une seconde chaine de filons cuivreux beaucoup rapprochées du centre de Cordilleres. Leur gisement est déjà dans le même terrain secondaire stratifie auquel se rapportent les mines d'argent; les roches sont presque toujours des porphyres stratifiés alternant avec des brèches et schistes porphyroïdes.“ Loc. cit.

Kupfer	71,65
Arsenik	28,36.

Ein anderes Stück aus dem Bergwerk San Antonio, in dem District Copiapo in Chili, war mit denselben Schwefelmetallen vermischt, welche sich auch im Condurrit finden und enthielt:

Kupfer	61,93
Arsenik	20,39
Eisen	0,46
Schwefel	3,39
Muttergestein	12,39.

Zugleich mit diesen Erzen wurde gediegen Kupfer gefunden, das zuweilen 4 bis 5 pC. Arsenik enthielt. Die ersten Entdecker des Condurrits fanden in Berührung damit etwa wallnufsgrofse Stücke eines Minerals, das in manchen Puncten dem Arsenikkupfer von Domeyko gleicht. Es war „eine zinnweifse metallische Substanz, die zwar hart ist, aber sich schneiden läfst und unter dem Hammer dehnbar. Es ist mit Condurrit überzogen und begleitet von gediegen Kupfer, das selbst an manchen Stellen damit vermengt ist. An der Luft wird ein frischer Schnitt gelb.“ Faraday fand, dafs diese Substanz beim Erhitzen in einer grünen Glasröhre arsenige Säure ausgab. „Ihre Menge war jedoch gering und der zurückbleibende Theil des Minerals schmolz bei Rothglühhitze zu einer Substanz, die erkaltet zerreiblich und grau war und aus Arsenik, Kupfer und einer geringen Menge von Schwefel, nebst einer Spur Eisen bestand.“ Vielleicht wird eine sorgfältige Aufmerksamkeit in den Condurrowbergwerken sich durch Entdeckung eines Arsenikkupfers belohnen, das die im Vorhergehenden angegebene Zusammensetzung besitzt.

Anhang.

Aufser Kupfer, Arsenik, Eisen und Schwefel enthält der Condurrit eine beträchtliche Menge von Wasser, das erst bei 100° C. entfernt werden kann, und eine stickstoffhaltige organische Substanz, die mit allen Theilen des Minerals innig ver-

mengt ist. Die Menge des in dem Mineral vorhandenen Sauerstoffs ist, sonderbar genug, gerade hinreichend, um sämmtliches Arsenik, die organische Substanz und einen Theil des Schwefels zu oxydiren.

Der Wassergehalt wurde in einer Liebig'schen Trockenröhre bei 100° C. mit einer feingeriebenen Portion des Minerals bestimmt. Damit keine arsenige Säure von dem Wasserdampf fortgeführt würde, wurde sowohl der horizontale als der verticale Theil der weiteren Glasröhre lose mit Baumwolle gefüllt und zur Controle mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die mittelst eines Aspirators durchgesaugte Luft wurde durch Schwefelsäure und ein langes Chlorcalciumrohr vollständig getrocknet.

I. 2,06 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum 0,011 Grm. = 0,53 pC. hygroscopisches Wasser.

II. 1,0845 Grm. frisches Mineral verloren in der Trockenröhre bei 100° 0,027 Grm. (übereinstimmend mit der Gewichtsvermehrung der Chlorcalciumröhre) = 2,49 pC. Wasser.

III. 0,7315 Grm. verloren 0,017 = 2,33 pC. Wasser.

Diese Menge erscheint weit geringer als der von Faraday gefundene Wassergehalt, 8,99 pC. Ein Theil dieses letzteren stammt indessen von der organischen Substanz, wie die folgenden Analysen zeigen. Es wurde eine Portion des feinzerriebenen Minerals in eine an beiden Enden verengte Verbrennungsröhre gebracht und trockne Kohlensäure durchgeleitet. Mit der Röhre stand ferner eine andere 10 Zoll lange, mit wohlgetrocknetem Asbest gefüllte Röhre in Verbindung, woran endlich eine Chlorcalciumröhre und ein Aspirator angebracht war. Nachdem die atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war, wurde die Verbrennungsröhre möglichst stark über der Berzelius'schen Lampe erhitzt. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Wasser aus der Röhre mit Asbest durch einen Strom trockner und warmer Kohlensäure in die Chlorcalciumröhre überge-

trieben. Durch Wägen der Asbeströhre und der Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge des Wassers und der arsenigen Säure.

I. 0,5785 gaben 0,046 Wasser und 0,1475 Arsenik *). Der Rückstand in der Verbrennungsröhre wog 0,347; durch Auflösen desselben in rauchender Salpetersäure wurde bei der Analyse gefunden :

Kupferoxyd . . .	0,432	oder Kupfer .	0,344
Eisenoxyd	0,003	„ Eisen .	0,002
schwefelsaurer Baryt	0,023	„ Schwefel	0,003.

II. 0,480 gaben 0,045 Wasser, 0,126 arsenige Säure. Der Rückstand enthielt nur eine Spur Schwefel und bestand aus 0,292 Kupfer und 0,0007 Eisen.

III. 0,489 gaben 0,039 Wasser und 0,125 arsenige Säure; Rückstand 0,298 enthielt Kupfer 0,296, Eisen 0,001; Spur von Schwefel.

Diese Analysen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kupfer	59,44	60,83	60,53
Arsenik	19,30	19,88	19,35
Eisen	0,39	0,14	0,21
Wasser, entfernt bei 100° . . .	2,41	2,41	2,41
Wasser, aus organischer Substanz	5,54	6,96	5,66.

Die vollständige Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer rührt theilweise von dem Arsenik und Schwefel, theils von der organischen Substanz her. Durch Erhitzen von metallischem Arsenik oder Arsenikkupfer mit Kupferoxyd wird letzteres erst zu Kupferoxydul und zuletzt zu metallischem Kupfer reducirt, während arsenige Säure gebildet wird.

Zur Bestimmung der organischen Substanz wurde das Mineral mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferspähnen verbrannt, und ich erhielt : I. 2,046 Grm. gaben 0,121 Grm. Kohlensäure

*) Die arsenige Säure wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und als Schwefelarsen bestimmt, wodurch genau die Menge gefunden wurde, die der Gewichtszunahme der Asbeströhre entsprach.

und 0,132 Grm. Wasser; II. 2,13 gaben 0,127 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser; III. 2,881 Grm. gaben 0,026 Grm. Platinsalmiak = 0,057 pC. Stickstoff.

Wenn man den bei 100° entfernbaren Wassergehalt (2,41 pC.) in Abrechnung bringt, so enthält der Condurrit nach vorstehenden Analysen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	1,61	1,63	„
Wasserstoff	0,45	0,44	„
Stickstoff	„	„	0,057.

Nach dem Mittel der Analysen besteht demnach der Condurrit in 100 Theilen aus :

Kupfer	60,21
Arsenik	19,51
Eisen	0,25
Schwefel	2,33
Wasser	2,41
Kohlenstoff	1,62
Wasserstoff	0,44
Stickstoff	0,06
Sauerstoff	13,17
	100,00.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure;

von *H. Vohl.*

(Fortsetzung).

Bestimmung der Kohlensäure dem Volumen nach.

Sehr oft kommt es vor, dafs man in einer Verbindung nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure hat. Die Bestimmung ist alsdann dem Gewichte nach direct unmöglich; man ist daher genöthigt, dieselbe dem Volumen nach quantitativ zu ermitteln, woraus man dann das Gewicht zu bestimmen im Stande ist.

Das frühere Verfahren, das darin bestand, dafs man die Asche oder überhaupt den Körper, der zu untersuchen war,

abgewogen, fest in Filtrirpapier eingewickelt, unter eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glocke brachte, und alsdann dieselbe mit Salzsäure behandelte, schliefst eine Menge Fehler in sich

1) ist es unmöglich, die in das Papier eingewickelte Substanz frei von atmosphärischer Luft unter die Glocke zu bringen, da stets, wenn auch nur eine geringe Menge von Luft in den Falten des Papiers zurückgehalten wird. Man würde also bei der Bestimmung die eingeschlossene Luft als Kohlensäure berechnen.

2) Ist keine Rücksicht genommen auf das sich entwickelnde schwefelwasserstoff- oder schwefligsaure Gas (Cyanwasserstoff).

Um die nach dieser Methode ausgeführte Bestimmung richtig zu machen, insofern man die atmosphärische Luft bestimmen wollte, müfste man das sich entbindende Gas mit einem Körper, der die Kohlensäure absorbirt (Kalilauge), zusammenbringen, um zu sehen, wieviel Gas unverschluckt bliebe, um diefs als atmosphärische Luft in Rechnung zu bringen. Es würde aber alsdann der Fehler, unter N. 2. bemerkt, stattfinden.

Um diesen beiden Unannehmlichkeiten zu entgehen, wende ich folgenden Apparat an:

Ich nehme ein Zoll langes, nicht zu enges Barometerrohr und ziehe das eine Ende in eine feine Spitze aus, das andere Ende wird bis auf ein Drittel des Durchmessers durch Zusammenlaufenlassen der Ränder verengt. Diese Röhre ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Bei der Anwendung wird die Spitze mit einem Pfröpfchen von Baumwolle leicht verschlossen. Diefs Verschliefsen geschieht am besten dadurch, dafs man etwas Baumwolle in die verengte Oeffnung hineingibt und nun an der Spitze Luft durch das Röhrchen saugt. Die nachströmende Luft drückt die Baumwolle in die Spitze hinein. Das Röhrchen wird nun gewogen, die Tera bestimmt, alsdann gefüllt und wieder gewogen. Die Differenz gibt die Menge der zu untersuchenden Substanz an. Man verschliefst

nun die Spitze mit dem Finger und bringt die verengte Oeffnung nach oben, durch welche man vorsichtig Wasser aus einer Spritzflasche in das Röhrchen gibt, bis dasselbe genau damit erfüllt ist. Durch leises Anschlagen des Röhrchens werden alle in demselben befindliche Luftblasen aufsteigen und das Wasser den Raum ganz erfüllen. Indem man nun die verengte Oeffnung mit dem Finger verschliefst, bringt man die Spitze nach oben, das Röhrchen mit der Substanz unter die mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre und läfst sie in derselben aufsteigen. Solange das Röhrchen sich in dem Quecksilber befindet, kann keine Flüssigkeit austreten, nicht aber, bis dafs sie oben in der Glocke angelangt ist. Auf diese Art wird es möglich, die Substanz ohne atmosphärische Luft unter die Glocke zu bringen. Läfst man nun vermittelst einer Pipette verdünnte Schwefelsäure, die man vorher durch Hineinwerfen von kleinen Stückchen kohlensauren Kalk mit Kohlensäure gesättigt hat, zu der Substanz in die Glocke treten, so wird die Kohlensäure aus den kohlensauren Verbindungen entbunden und das Niveau des Quecksilbers heruntergedrückt. Das Röhrchen wird, da es an beiden Seiten offen, und die Baumwolle, die in der Spitze sich befindet, genetzt ist, das Zutreten der Schwefelsäure zu allen Theilen der Substanz nicht hindern; die Schwefelsäure hat, da sie mit Kohlensäure gesättigt ist, kein Absorptionsvermögen mehr.

Man mufs jedoch darauf sehen, dafs man so viel Schwefelsäure in die Glocke treten läfst, dafs sich das Röhrchen unter dem Niveau derselben befindet.

Wenn neben der Kohlensäure noch die höher erwähnten Gase als schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc. vorkommen, so hat man die schon früher *) erwähnte Vorsichtsmafsregel zu treffen.

---

*) Diese Annalen. Bd. LXVI. S. 250 ist irrthümlich mit Kohlensäure gesättigte Schwefelsäure erwähnt, während solche nur bei der Bestimmung dem Volum nach angewandt wird.

Der einzige Fehler, der bei dieser Methode begangen wird, ist der, der durch das Absorptionsvermögen des in das Röhrchen gebrachten Wassers entsteht. Dieser Fehler läfst sich jedoch sehr vermindern, wenn man soviel Substanz wie möglich in das Röhrchen bringt, wodurch nur ein kleiner Zusatz von Wasser bedingt wird.

Bestimmungen des Verhältnisses, in welchem der Schwefel in seinen zwei verschiedenen Formen in den schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen enthalten ist;

von *Th. Fleitmann.*

Es ist bekannt, dafs Fibrin, Blut- und Eier-Albumin und Käsestoff, in concentrirter kaustischer Kalilauge erhitzt, zerlegt werden und dafs ein Theil des Schwefels, den diese Stoffe enthalten, austritt, während ein anderer Theil unter diesen Umständen mit der organischen Substanz verbunden bleibt. Der austretende Schwefel verwandelt einen Theil des Kali's in Schwefelkalium, gerade so, wie wenn an das Kali ganz einfach Schwefelwasserstoff getreten wäre. Man hat den Zustand des Schwefels, der an Kali tritt, verglichen mit dem, in welchem dieses Element in dem Cystin enthalten ist; der Schwefel, der durch Kali nicht in Schwefelkalium übergeht, verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie der im Taurin.

Für die physiologische Bedeutung dieser Körper ist die Bestimmung des relativen Verhältnisses des darin in zwei verschiedenen Zuständen enthaltenen Schwefels nicht ohne Interesse, ich habe versucht, dasselbe in folgender Weise zu ermitteln.

Methode der Bestimmung. Es wurde eine gewogene Menge der zerkleinerten Substanz in einem Kolben einige Zeit mit ver-

dünnter Kalilauge digerirt (ich nahm Kalilauge von 1,27 spec. Gew. mit 2 Volum Wasser verdünnt), nachdem sich die Masse gelöst hatte, mit einer hinreichenden Menge frisch gefällten Wismuthoxydhydrats versetzt und mit demselben noch 6—8 Stunden unter häufigem Schütteln nahe der Siedhitze digerirt oder auch vorsichtig auf dem Sandbade gekocht.

Nachdem sich auf diese Weise aller Schwefel, der in der entsprechenden Form in der Substanz enthalten war, mit dem Wismuth zu Schwefelwismuth verbunden hatte, wurde die erkaltete Masse mit Essigsäure übersättigt und hiermit einige Zeit digerirt. Letzteres hatte den Zweck, die Masse filtrirbar zu machen und das überschüssig hinzugesetzte Wismuthoxyd zu lösen. Die beim Sättigungspunct niederfallende organische Substanz löst sich leicht im Ueberschufs von Essigsäure. Das abfiltrirte und gewaschene Schwefelwismuth wurde sammt dem Filter in einer Silberschale durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oxydirt und so der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt und auf die gewöhnliche Weise als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Ich bestimmte nach dieser Methode den Schwefelgehalt der Eierhäutchen, des Fibrins, Krystallins, Albumins (aus dem Blute eines Esels) und des Caseïns. Letzteres wurde durch Fällen mit Weingeist, Waschen mit Wasser, Weingeist und Aether dargestellt.

Die Eierhäutchen wurden aus Eierschalen, nachdem dieselben durch Behandlung mit Salzsäure spröde gemacht worden waren, durch Zerstampfen und Abschlemmen der Schalen dargestellt.

Die Bestimmungen ergaben folgende Zahlen :

	Totalschwefelgehalt	Schwefel aus d. Bi O.
Häutchen	4,14 pC.; 4,12 pC.; 4,10 pC.; 4,26 pC.;	2,61 pC.; 2,47 pC.; 2,45 pC.
Fibrin		0,52 pC.; 0,53 pC.; 0,50 pC.
Krystallin		0,34 pC.; 0,37 pC.
Albumin (aus Blut)		0,76 pC.; 1,19 pC.; 1,03 pC.
Caseïn		0,07 pC.

Ueber Darstellung des cyansauren Kali's und Harnstoffs;

von *Carl Clemm*.

Bei Darstellung des cyansauren Kali's durch Oxydation des Blutlaugensalzes verliert man den an das Eisen gebundenen Theil des Cyans und hat noch mehr oder weniger Verluste durch weitere Oxydation des cyansauren Kali's, indem es in kohlensaures Kali und Stickgas zerfällt. Um alles Cyan des Blutlaugensalzes zu benutzen, oxydirt man jedenfalls am besten das Liebig'sche Cyankalium und nimmt dazu die auf das Cyankalium berechnete Menge Sauerstoff in Form eines Metalloxyds. Liefse sich das Cyankalium mit dem ihm noch beigemengten Eisen leicht pulvern und dann mit der nöthigen Menge Metalloxyd innig mischen, so könnte man durch Schmelzen am besten zum Ziel gelangen. Da dieses aber nicht leicht ausführbar ist, so suchte ich es dadurch zu erreichen, dafs ich in frisch geschmolzenes Cyankalium die nöthige Menge Metalloxyd mit gehöriger Vorsicht eintrug. Auf Anrathen von Herrn Prof. Liebig nahm ich Mennige zu diesem Zweck.

Schmilzt man aus 8 Theilen wasserfreiem Blutlaugensalz und 3 Theilen kohlensaurem Kali Cyankalium, so braucht man der Rechnung nach zur Oxydation desselben 15 Theile Mennige und müfste damit $10\frac{1}{2}$ Theile cyansaures Kali erhalten. Um nun das schmelzende Cyankalium zu oxydiren, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, läfst etwas erkalten und trägt in die noch flüssige Masse nach und nach die 15 Theile Mennige unter beständigem Umrühren ein. Die Masse wird bei jeder neu hinzugesetzten Portion Mennige wieder dünnflüssiger, die Mennige wird sogleich reducirt und es entwickelt sich etwas Gas, indem eine kleine Quantität cyansaures Kali in Berührung mit Mennige gebracht zu kohlensaurem Kali, Kohlensäure und Stickgas verbrennt.

Trägt man dafür Sorge, dafs die Temperatur der Masse nicht durch allzu grofse Portionen Mennige zu hoch wird, so ist die Gasentwicklung unbedeutend Nach Beendigung dieser Operation bringt man den Tiegel nochmals in's Feuer, rührt gut um, giefst dann aus und läfst in einem bedeckten Gefäfs erkalten.

Aus der erkalteten und gepulverten Masse kann man durch Auskochen mit Weingeist nach Wöhler's Methode das cyansaure Kali gewinnen. Will man die Masse zu Harnstoff verwenden, so laugt man so lange mit kaltem Wasser aus, bis der Auszug auf Säurezusatz nicht mehr merklich Cyansäure entwickelt, und verfährt weiter damit nach der von Herrn Prof. Liebig beschriebenen Methode. Man löst nämlich in dem letzten Waschwasser die nöthige Menge schwefelsaures Ammoniak, zu obigen Verhältnissen 8 Theile, auf, mischt dieses mit der anderen Lösung des cyansauren Kali's, dampft dann im Wasserbade ab und trennt durch mehrmaliges Erkaltenlassen die Krystalle des schwefelsauren Kali's von der Harnstofflösung. Diese Lösung verdampft man im Wasserbade noch beinahe bis zur Trockne, und kocht dann wiederholt mit Weingeist (starkem Brennspiritus) aus. Enthält die weingeistige Lösung etwas Blutlaugensalz, welches sich bei dem Auslaugen des cyansauren Kali's aus einem unzersetzten Theil Cyankalium und Eisenoxydul wieder gebildet hat, so entfernt man dieses am leichtesten durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd. Das gebildete Berlinerblau setzt sich sogleich ab, so dafs man die klare Lösung fast ganz abgiefsen kann und nur den letzten Theil zu filtriren hat. Nach dem Erkalten trennt man die weingeistige Lauge von den Krystallen, destillirt den Weingeist ab und erhält im Rückstand die übrige Menge Harnstoff.

Auf diese Weise kann man aus 8 Theilen wasserfreiem Blutlaugensalz 4 bis 5 Theile Harnstoff erhalten.

Das hierbei erhaltene schwefelsaure Kali ist durch einen eigenthümlichen Körper roth gefärbt, der sich nicht in kochendem

Wasser löst und daher durch Filtriren und Auswaschen rein erhalten werden kann. Er scheint eine Cyanverbindung von Kupfer und Eisen zu seyn, die anfänglich in der alkalischen Lösung des cyansauren Kali's gelöst war und sich bei dem Verdampfen nach dem Weggehen des Ammoniaks ausgeschieden hat. Er löst sich theilweise in Aetzkali; diese Lösung wird an der Luft blau, mit Säure versetzt scheidet sich zuerst ein blauweifser, bei mehr Säure hellroth und bei einem Ueberschufs von Säure dunkelroth werdender Körper aus, der durch Zusatz von Aetzkali wieder rückwärts die hellere Färbungen erhält. Das Filtrat der ersteren sauren Lösung dieses Körpers wird an der Luft schnell blau und gibt mit Eisensalzen sogleich einen starken blauen Niederschlag, also einen Beweis, dafs sich durch das Behandeln mit Aetzkali Blutlaugensalz gebildet haben mufs.

Der rothe Körper, wie man ihn durch Auswaschen aus dem schwefelsauren Kali erhalten hat, verbrennt auf dem Platinblech und hinterläfst einen Rückstand, der meist aus Eisen und wenig Kupfer besteht.

Berberin in der Columbowurzel.

Beschäftigt mit einer ausführlichen Untersuchung des Columbins und der übrigen Bestandtheile der Columbowurzel, hat Hr. Bödeker die interessante Entdeckung gemacht, dafs diese Wurzel eine bedeutende Menge von *Berberin* enthält, dessen Identität mit dem aus der Berberis auch durch die Analysen bestätigt worden ist. *W.*

Ausgegeben den 2. September 1848.